

**DE ANALYSE TEN BEHOEVE VAN
BEWAKING VAN DYNAMISCHE PROCESSEN**

Kwantificering van nauwkeurigheid of betrouwbaarheid
met betrekking tot real time controle,
grenswaardecontrole en controle achteraf

P. J. W. M. Müskens

DE ANALYSE TEN BEHOEVE VAN BEWAKING VAN DYNAMISCHE PROCESSEN

**Kwantificering van nauwkeurigheid of betrouwbaarheid
met betrekking tot real time controle,
grenswaardecontrole en controle achteraf**

PROMOTOR:

Prof. Drs. G. Kateman

DE ANALYSE TEN BEHOEVE VAN BEWAKING VAN DYNAMISCHE PROCESSSEN

Kwantificering van nauwkeurigheid of betrouwbaarheid met
betrekking tot real time controle, grenswaardecontrole en
controle achteraf

PROEFSCHRIFT

**TLR VLRKRIJGING VAN DE GRAAD VAN DOCTOR
IN DE WISKUNDE EN NATUURWETENSCHAPPEN
AAN DE KATHOLIFKE UNIVERSITEIT TE NIJMEGEN,
OP GEZAG VAN DE RECTOR MAGNIFICUS
PROF. DR. A. J. H. VENDRIK
VOLGENS BESLUIT VAN HET COLLEGE VAN DECANEN
IN HET OPENBAAR TE VERDEDIGEN
OP DONDLRDAG 19 OKTOBI R 1978
DES NAMIDDAGS TE 2 UUR PRECIES**

door

PETER JOZEF WILHELMUS MARIA MÜSKENS

geboren te GROESBEEK

Druk: Krips Repro Meppel

Das wichtigste ist: Mer misse
wisse was iss. Mer misse messe.

Z. anal. Chem., 280, 1–8 (1976)

Aan Elly en Rogier

*Allen, die op enigerlei wijze hebben bijgedragen
aan de totstandkoming van dit proefschrift, wil
ik hierbij van harte danken.*

INHOUD

Hoofdstuk I	ALGEMENE INLEIDING	4
I.1.	Plaats van het onderzoek in de Analytische Chemie	4
I.2.	Doel, inhoud en afbakening van het onderzoek	6
I.3.	Samenwerkingsverbanden en bronnen van gegevens	9
Hoofdstuk II	BEREKENING EN INTERPRETATIE VAN AUTO- EN KRUIS-CORRELOGRAMMEN	11
II.1.	Theorie	11
II.1.1.	Definitie van het gemiddelde en de standaarddeviatie van procesvariabelen	11
II.1.2.	Definitie en algoritme van de autocorrelatiefunctie	13
II.1.3.	Afwijkingen van de exponentiële autocorrelatiefunctie	16
II.1.4.	Fouten in de schatting van statistische kenmerken van procesvariabelen	17
II.1.5.	Theorie van de kruiscorrelatie	20
II.1.5.1.	Definitie en algoritme	20
II.1.5.2.	Onzekerheid in de schatting van de kruiscorrelatie	21
II.1.5.3.	Kruiscorrelaties tussen meetseries van dezelfde realisatie	22
II.2.	Bepaling van de autocorrelogrammen van reële tijdreeksen	23
II.2.1.	Berekening van gemiddelde waarden en standaarddeviaties	26
II.2.2.	Berekening van autocorrelogrammen	26
II.3.	Interpretatie van de autocorrelogrammen	33
II.3.1.	Interpretatie van de autocorrelogrammen van debiet en temperatuur	33
II.3.2.	Interpretatie van de autocorrelogrammen van de dagelijkse meetwaarden	34
II.3.2.1.	Vergelijking van de „chemische” en „fysische” variabelen	34
II.3.2.2.	Kwantificering en verklaring van het ruisdeel	34
II.3.2.3.	Interpretatie van het autocorrelogram voor $\tau > 0$	40
II.3.2.3.1.	Beschrijving van het verloop in de observatieperiode	40
II.3.2.3.2.	Schatting van tijdsconstanten uit autocorrelogrammen	42
II.3.3.	Interpretatie van de autocorrelogrammen van de tweewekelijkse metingen	45
II.4.	Berekening en interpretatie van kruiscorrelaties	49
II.5.	Conclusies	53
Hoofdstuk III	MODELBSCHRIJVING VOOR PROCES EN ANALYSE EN SCHATTING VAN DE MODELPARAMETERS	54
III.1.	Model voor de analyseprocedure	55
III.2.	Model van het proces	56

III.3.	Schatting van de proces- en analyseparameters uit reële tijdseries	59
III.3.1.	Continue processen	59
III.3.2.	Batchprocessen	60
III.4.	Simulatie van proces- en meetwaarden	62
	Appendix	64
 Hoofdstuk IV DE RECONSTRUCTIE VAN STOCHASTISCHE PROCESSEN UIT OP DISCRETE TIJDSTIPPEN VERKREGEN ONVOLKOMEN MEETWAARDEN (REAL TIME CONTROLE)		66
IV.1.	Theorie	66
IV.1.1.	Reconstructie van procesvariabelen uit foutloze meetwaarden	67
IV.1.2.	Reconstructie van het verloop van processen uit onvolkomen meet- waarden	68
IV.1.2.1.	Evenredige correctie	68
IV.1.2.2.	Wienertheorie voor filtering en voorspelling bij stationaire processen	70
IV.1.2.3.	Kalmanfiltertheorie	71
IV.2.	Bepaling van de reconstructiefout als functie van analyse- en proces- parameters	73
IV.3.	Bepaling van de reconstructiefout voor reële processen	79
IV.3.1.	Resultaten van de reconstructie toegepast op continue processen	80
IV.3.2.	Toepassing van de filtermethode op batchprocessen	85
IV.4.	De invloed van fouten in de geschatte proces- en analyseparameters op de reconstructie	88
IV.4.1.	Theorie	89
IV.4.2.	Schatting van de reconstructiefout voor reële continue processen	92
IV.5.	Conclusies	95
	Appendix A	97
	Appendix B	98
	Appendix C	100
	Appendix D	102
 Hoofdstuk V TOEPASSING VAN AUTOCORRELATIE BIJ GRENSWAARDE- CONTROLE		106
V.1.	Enkele bestaande theorieën over drempelwaardeproblemen	106
V.1.1.	Kwantificering van drempelwaarde-overschrijdingen	107
V.1.2.	Drempelwaarderegeling	109
V.1.2.1.	Minimaliseringsproblemen	109
V.1.2.2.	Optimaliseringsproblemen	110
V.2.	Drempelwaardecontrole	111
V.2.1.	Beschrijving van het bewakingssysteem	112
V.2.2.	Bepaling van de verdeling, de gemiddelde waarde en de standaard- deviatie van de aftasttijd	115

V 2 3.	Kwantificering van de betrouwbaarheid	119
V 2 4	Optimalisering van het bewakingssysteem	121
V 2 5	Invloed van dode tijd en monsternametijd en de keuze van de maximale aftasttijd	123
V 2 6	Vergelijking van theoretisch berekende waarden van gesimuleerde waarden	124
V 3	Toepassing van het bewakingssysteem op reële gegevens	127
V 3 1	Normalisering van de verdeling van de concentratie- en debietwaarden	127
V 3 2	Resultaten van de toepassing van het bewakingssysteem op de logaritmen van de meetwaarden	129
V 4	Conclusies	132

Hoofdstuk VI SCHATTING VAN DE GEMIDDELTE SAMENSTELLING VAN EINDIGE PROCESDELEN (CONTROLE ACHTERAF) 134

VI 1	Bemonstering van partijen	134
VI 2	Bemonstering van eindige procesdelen	136
VI 2 1	Berekening van de reproduceerbaarheid ten gevolge van de monstername	136
VI 2 2	Enkele bijzondere gevallen	138
VI 2 3	Test met behulp van discrete simulatie	140
VI 2 4	Invloed van de analysefout op de reproduceerbaarheid	141
VI 3	Implicaties voor bemonstering en analyse in de praktijk	142
VI 3 1	Algemeen	142
VI 3 2	Het bemonsteren van een rivier	146
VI 4	Conclusies	149
	Appendix	150

LIJST VAN DEFINITIES 153

LITERATUUR 155

SAMENVATTING 162

SUMMARY 165

ZUSAMMENFASSUNG 168

CURRICULUM VITAE 171

HOOFDSTUK I:

ALGEMENE INLEIDING.

I.1.: Plaats van het onderzoek in de analytische chemie.

Het is niet ondenkbaar, dat het thema van deze dissertatie de vraag zal oproepen of dit onderzoek wel tot het vakgebied van de Analytische Chemie kan worden gerekend. Om hierop een bevestigend antwoord te kunnen geven en bovendien de plaats van dit onderzoek in het vakgebied aan te kunnen geven is het zinvol een omschrijving van dit gebied te geven.

Tot voor een tiental jaren waren vele analytici het erover eens, dat de Analytische Chemie bestond uit alle technieken en methoden om de vragen "Wat?" en "Hoeveel?" te kunnen beantwoorden met betrekking tot de samenstelling van een monster materiaal (SK63). Weliswaar realiseerde men zich, dat deze vragen betrekking dienden te hebben op een bepaalde doelstelling en dat ze zo efficiënt mogelijk opgelost moesten worden (K059), maar het onderzoek richtte zich voornamelijk op de ontwikkeling en verbetering van methoden en technieken.

Pas sinds het eind van de zestiger jaren is met name in Europa (KA70; AK71; DY72; AK73; KE76; MA77) gestart met het onderzoeken van hulpmiddelen, die noodzakelijk zijn om uit het groeiende arsenaal van methoden en technieken de voor een gegeven situatie optimale methode te kunnen kiezen.

Beide onderdelen zijn door Gottschalk (G072) in een definitie voor de Analytische Chemie gecombineerd:

"Die Analytik liefert optimale Strategien zur Gewinnung und Verwertung relevanter Informationen ueber Zustande und Prozesse in stofflichen Systemen. Chemisch orientierte Verfahren sind dabei taktische Hilfsmittel zur Erreichung von Teilzielen."

Deze definitie impliceert, dat het onderzoek op het gebied van de analytische chemie niet alleen inhoudt de ontwikkeling van methoden of technieken, waarmee steeds sneller resultaten verkregen kunnen worden uit steeds minder monstermateriaal met een steeds grotere nauwkeurigheid in steeds lagere concentratiegebieden.

Naast dit op zich belangrijke onderzoeksgebied, is het ook nodig om te onderzoeken, hoe in een bepaalde laboratorium situatie een analytisch probleem op optimale wijze op te lossen is.

Dit optimaliseringsprobleem is in drie niveaus op te splitsen.

In de eerste plaats kan er geoptimaliseerd worden op procedure niveau. Hierbij is het doel om die analyseprocedure of groep van analyseprocedures te kiezen, die de optimale oplossing voor een probleem kan leveren. Om verschillende analysemethoden met elkaar te vergelijken zijn criteria nodig. Voor kwantitatieve analyseprocedures bestaan verschillende criteria, onder andere reproduceerbaarheid, juistheid (D062; FC69), lineair werkgebied, detectiegrens (KA65; IN74) en, voor multicomponenten bepalingen, selectiviteit en specificiteit (KA72).

Bij kwalitatieve analyse methoden is een criterium nodig om te

bepalen hoe groot de kans is op identificatie van onbekende verbindingen. Een geschikte maat hiervoor blijkt verkregen te kunnen worden met behulp van de informatietheorie (SH49). In de analytische chemie is deze theorie onder andere toegepast bij de keuze van loopvloeistoffen voor dunnelaagchromatografie (MA73), het selecteren van de beste volgorde van kolommen voor identificatie door middel van gaschromatografie (DU75), of het opzetten van een retrieval systeem voor massaspectrometrie (MA76) of infraroodspectrometrie (DU77). De informatietheorie kan ook gebruikt worden voor de vergelijking van kwantitatieve analyseprocedures (KH70; FI75; GR75; EC77). Het valt buiten het kader van dit onderzoek om verder op deze theorie in te gaan. Vaak spelen bij de keuze van de beste analysemethode niet een maar meerdere criteria een rol, zoals bijvoorbeeld nauwkeurigheid, juistheid, gevoeligheid, detectiegrens, matrix van te bepalen componenten, monstergrootte, analysetijd en kosten. In dit geval is een beslissingsmethode nodig, die met al deze factoren rekening kan houden. De toepassing van patroonherkenning voor de selectie van de optimale analysemethode wordt onderzocht (VA77).

Het tweede niveau, waarop geoptimaliseerd moet worden is het programma niveau. Hierbij wordt gezocht naar een programma ofwel een strategie, die nodig is om informatie te verkrijgen over een dynamisch systeem, waarvan de samenstelling in de tijd kan veranderen. Welke informatie nodig is hangt af van het doel, waarmee het systeem bestudeerd moet worden. Hierbij is niet alleen meer de vraag, welke analyse methoden gebruikt moeten worden, van belang, maar bovendien de vragen, hoe vaak en van welke grootte monsters genomen moeten worden en welke verwerkingstechniek op de uit de monsters verkregen meetwaarden toegepast moeten worden om een goede weergave te kunnen krijgen van het verloop van de samenstelling in de tijd. Deze optimaliseringsproblematiek vormt het uitgangspunt van dit onderzoek (Par. 1.2).

Het derde optimaliseringsniveau is de optimalisering op laboratorium niveau. Hierbij worden de werkzaamheden in het laboratorium (het uitvoeren van analyse-procedures of -programma's) zo gecombineerd, dat er zoveel mogelijk informatie geleverd kan worden tegen een minimum aan inspanning, die bijvoorbeeld uit te drukken is in kosten.

Om een systeem optimaal te kunnen doen functioneren, is het nodig te weten welke invloed bepaalde ingrepen op de werking van een systeem zullen hebben. Deze invloed is slechts dan te bepalen, wanneer met het systeem hetzij in zijn geheel, hetzij gedeeltelijk kan worden geëxperimenteerd, of wanneer van het systeem een model, waarmee deze invloed gesimuleerd of berekend kan worden, op te stellen is.

Experimenteren in de realiteit betekent, dat de invloed van een aantal factoren op de werking van een reëel systeem direct kan worden onderzocht. Experimentele optimalisatie technieken (BR59) kunnen gebruikt worden om de optimale instelling van een aantal factoren te vinden zonder de invloeden van elke factor op de werking van het systeem te kennen. In de analytische chemie wordt vooral gebruik gemaakt van de simplex methode (DE73).

Als het niet mogelijk is om met het reële systeem te experimenteren, is het noodzakelijk om, van dit systeem een model

te maken, waarmee via berekeningen of simulaties geoptimaliseerd kan worden. Bij de toepassing van de met het model verkregen resultaten, dient wel steeds gecontroleerd te worden of het model niet te ver van de realiteit geabstraheerd is, waardoor de resultaten onbruikbaar geworden zijn. De hele kringloop van modelbouw, optimalisering, controle of validatie en tenslotte toepassing van de resultaten, heet de modelcyclus (HA73). Vele optimaliseringsproblemen kunnen, hoewel ze uit heel verschillende praktijksituaties afkomstig zijn, met dezelfde modellen opgelost worden. In de literatuur (AC68; TH70; WA75) zijn een aantal optimaliseringsmethoden beschreven, die gebruikt kunnen worden voor met standaardmodellen te beschrijven systemen. Deze technieken worden samengevat onder de naam Operations Research.

Ook in de analytische chemie zijn een aantal problemen zo te formuleren, dat ze met Operations Research op te lossen zijn (MA75). Een voorbeeld hiervan is de Wachttijdtheorie (KL76), die gebruikt kan worden voor de beschrijving en optimalisering van de monsterstromen in een laboratorium (VA76).

In dit onderzoek is nagegaan welk programma, dus welk monsternameschema, welke analyseprocedure en welke verwerkingsmethode, afgewerkt moet worden om het verloop van een proces in de tijd of ruimte te kunnen volgen. Het is slechts op beperkte schaal mogelijk om dit probleem experimenteel op te lossen. Daarom is hier voor een theoretische methode gekozen, waarbij gebruik gemaakt is van modellen voor het te bewaken proces en de analysemethoden.

1.2.* Doel, inhoud en afbakening van het onderzoek.

Het doel van dit onderzoek is te formuleren als de kwantificering van de nauwkeurigheid of betrouwbaarheid bij bewaking van processen alsmede de beschrijving, van de methoden van bemonstering, analyse en resultatenverwerking, die nodig zijn om deze nauwkeurigheid of betrouwbaarheid te kunnen bereiken.

Een dynamisch systeem is met betrekking tot dit onderzoek te definiëren als een uit materie bestaand systeem, waarvan de toestand in de tijd (of ruimte) varieert. Als voorbeeld van een toestand kan de chemische samenstelling beschouwd worden van een systeem, zoals een reactievat of een rivier.

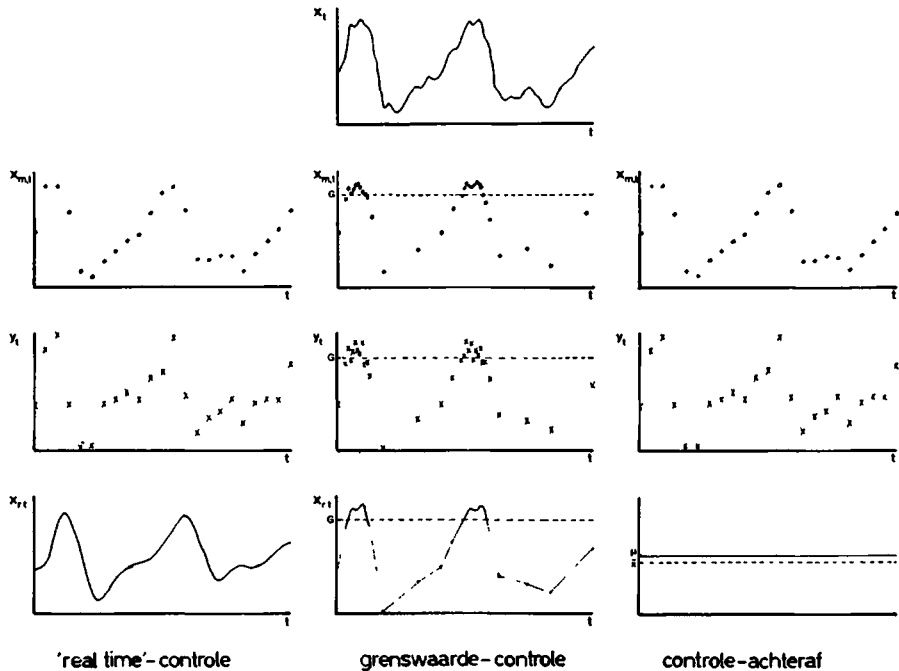
De in de tijd variërende toestand wordt proces genoemd. Een proces kan bestaan uit meerdere procesvariabelen, die elk bijvoorbeeld het gehalte van een bepaalde component kunnen weergeven.

Onder een bewaken van het proces wordt verstaan het aan de hand van analyseresultaten vervolgen van het proces met een (combinatie) van de volgende oogmerken (Fig. 1.1).

a.-Het op elk tijdstip schatten van de actuele toestand van het proces (real time controle). De nauwkeurigheid van deze controle wordt bepaald door de gemiddelde variantie, waarmee de toestand op elk tijdstip geschat kan worden. Deze wijze van procescontrole is bijvoorbeeld van belang bij procesregeling

(GR/3).

- b.-Het schatten van de tijdstippen, waarop de kans, dat een procesvariabele een drempelwaarde kan gaan overschrijden, groter is dan een toelaatbare waarde. In dit geval is men niet primair geïnteresseerd in het gehele verloop van het proces, maar veeleer is het van belang om het procesverloop nauwkeurig te kennen, wanneer een limiet waarde benaderd wordt. De grenswaardecontrole verloopt goed bij een grote betrouwbaarheid, dat wil zeggen bij een grote kans op het detecteren van een grenswaardeoverschrijding.
- c.-Het schatten van de gemiddelde toestand van een eindig procesdeel. De nauwkeurigheid in deze schatting wordt bepaald door de standaarddeviatie, waarmee de echte gemiddelde toestand benaderd kan worden. Deze controle achteraf is gewenst voor bijvoorbeeld de prijsbepaling bij de in- of verkoop van produkten of bij de bepaling van de milieubelasting op grond van de inwoner equivalenten.



Figuur 1.1: Drie doelstellingen voor procesbewaking.

x_t : proceswaarden; $x_{m,t}$: monstersamenstellingen;
 y_t : gemeten waarden; $x_{r,t}$: gereconstrueerde waarden;
 μ : werkelijk gemiddelde van een eindig procesdeel;
 \bar{x} : geschat gemiddelde.

In deze drie punten worden de doelstellingen samengevat, waarmee processen gemeten worden, die voorkomen in onder andere de industrie (LA69), in het milieu (BR77), in de klinische chemie, bij keuringsdiensten en in de research.

Om met deze drie doelstellingen een proces te kunnen bewaken is het noodzakelijk aan het proces te meten. De hiervoor noodzakelijke werkwijze bestaat steeds uit drie stappen (Fig. 1.1).

---De eerste stap is de monstername, waarbij uit het proces een serie monsters wordt genomen. De samenstelling van deze monsters komt overeen met de gemiddelde samenstelling van het proces over de greeplengte, dit is de tijd, waarover monsters worden verzameld. De tijd, die verloopt tussen het begin van twee monsternames, wordt de aftasttijd genoemd. Deze kan constant of variabel zijn.

---De tweede stap is het analyseren van de monsters. Door fouten in de analyseprocedure, waartoe gemakshalve ook de bemonstering wordt gerekend, zal de gemeten toestand nooit exact overeenkomen, met de toestand van het proces ten tijde van de monstername. Deze fout is uit te drukken in de standaarddeviatie van de analyse. Bovendien moet bij real time controle en drempelwaarde controle ook rekening gehouden worden met de tijd, die verloopt tussen het moment van monstername en het vrijkomen van het meetresultaat. Dit wordt de dode tijd genoemd.

---De laatste stap is nodig om de analyseresultaten te verwerken tot een afbeelding van het oorspronkelijke procesverloop. De manier, waarop de meetresultaten verwerkt moeten worden, wordt bepaald door de doelstelling van de bewaking.

Bij real time controle wordt op elk moment de actuele proceswaarde geschat, waarbij uitgegaan wordt van de meetwaarden, die op dat moment beschikbaar zijn. De meetwaarden komen steeds met tussentijden, gelijk aan de aftasttijd, vrij. Voor de schatting van de actuele proceswaarde wordt gebruik gemaakt van filter- en voorspelmethoden.

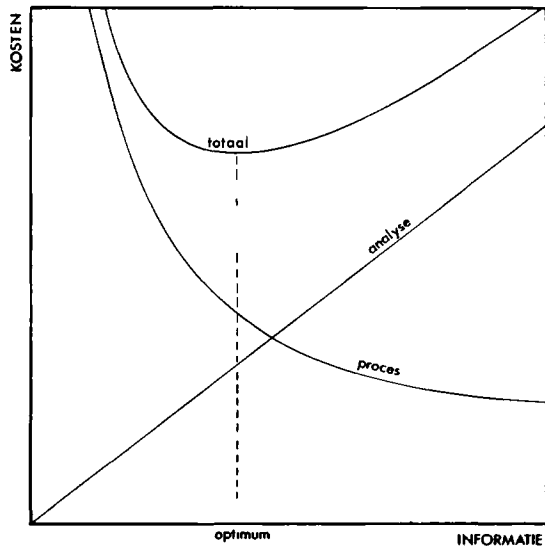
Bij drempelwaardecontrole wordt eveneens de actuele proces samenstelling geschat uitgaande van de beschikbare meetwaarden. Tevens wordt de nauwkeurigheid in deze schatting berekend. Op het moment, dat de kans op een grenswaardeoverschrijding te groot is geworden, zal een nieuwe meting gedaan worden.

Bij de controle achteraf is de enige verwerking, die wordt toegepast, de middeling van de verkregen analyse resultaten. Het verkregen gemiddelde is een schatting van de ware gemiddelde samenstelling van het gecontroleerde procesdeel.

Het doel van het onderzoek bestaat hierin, dat enerzijds wordt aangegeven hoe de meetresultaten verwerkt moeten worden voor de real time controle en de drempelwaarde controle. Anderzijds zal berekend worden met welke gemiddelde variantie het proces real time kan worden gereconstrueerd (Hoofdstuk IV), met welke standaarddeviatie het gemiddelde van een procesdeel achteraf kan worden bepaald (Hoofdstuk VI), en met welke zekerheid grenswaarde overschrijdingen aangetoond kunnen worden (Hoofdstuk V).

Het onderzoek is beperkt tot processen, die te beschrijven zijn als eerste orde autoregressieve processen met constante parameters (Hoofdstuk III). Hoewel niet alle variabelen, waarvan

meetseries beschikbaar zijn, met dit model te beschrijven zijn, is deze beperking toch aangehouden, omdat dit model minimaal vereist is om de informatie, die bij procesbewaking wordt verkregen, te kunnen berekenen. De term informatie wordt hier gebruikt als een verzamelnaam voor de nauwkeurigheid en de betrouwbaarheid van procesbewaking.



Figuur 1.2: Optimalisering van informatie
(= nauwkeurigheid of betrouwbaarheid) naar
kosten.

De optimale strategie zal tenslotte verkregen kunnen worden door de extra inspanningen, die voor een toename in informatie vereist zijn, af te wegen tegen de voordelen, die een toename in informatie met zich meebrengt (LE69; VO69; LE71). De extra inspanningen, die tot meer informatie kunnen leiden, kunnen bijvoorbeeld bestaan uit een toename in het aantal analyses of een verbetering van de nauwkeurigheid van de analyses. Zouden deze inspanningen uit te drukken zijn in kosten, dan zou blijken dat de kosten ten gevolge van de analyse toenemen met de informatie. Anderzijds heeft een grotere hoeveelheid informatie voordelen, doordat het proces beter te bewaken is.

In dit geval nemen de proceskosten af met toenemende informatie (Fig. 1.2). Als de totale kosten een minimum vertonen kan met de optimale hoeveelheid informatie bepalen. In dit onderzoek wordt niet op deze optimaliseringsproblemen zelf ingegaan, maar wordt volstaan met bepaling van de informatie opbrengst van de te gebruiken strategieën. Verdere beperkingen in dit onderzoek bestaan hierin, dat de theorieën en simulaties alleen voor stochastische processen, die met een eerste orde autoregressief model te beschrijven zijn, zijn opgezet, waarbij bovendien wordt aangenomen dat de processen niet worden geregeld.

1.3. Samenwerkingsverbanden en bronnen van gegevens.

Het ligt niet in de bedoeling om het in de voorgaande paragraaf omschreven onderzoek als een zuiver theoretisch onderzoek op te zetten. Er is getracht om uitgaande van een aantal in de praktijk voorkomende gevallen, na te gaan welke theoretische middelen beschikbaar zijn, die met voordeel gebruikt kunnen worden met betrekking tot de bewaking van dynamische processen. Hiertoe zijn met een tweetal instanties contacten gelegd, die zelf dagelijks met het probleem van procesbewaking geconfronteerd worden.

De "Landesanstalt fuer Wasser und Abfall N.W." te Duesseldorf houdt zich bezig met onder andere de bewaking van de kwaliteit van het oppervlaktewater in het land Noordrijn-Westfalen. Voor dit doel zijn op diverse plaatsen (ook aan de Rijn) meetstations ingericht om een omvangrijk meetprogramma af te kunnen werken. Om de toestand bij de verschillende meetpunten te kunnen vergelijken wordt de informatie centraal in Duesseldorf verzameld.

Voor het hier beschreven onderzoek is gebruik gemaakt van meetwaarden van vijf variabelen, te weten: de concentratie (in mg/l) ammonium, nitraat en nitriet, de temperatuur (in °C) en de waterafvoer ofwel het debiet (in m³/s). Deze waarden zijn dagelijks over een periode van vijf jaar (1 januari 1971 tot en met 31 december 1975) gemeten bij de Wasserkontrollstation Rhein-Nord te Bimmen/Kleve (BRD). De bepalingen van de concentratie ammonium (DEV E 5/1), nitraat (DEV D 9/1) en nitriet (DEV D 10/1) zijn uitgevoerd volgens de Deutsche Einheitsverfahren (DE60).

Van dezelfde variabelen (m.u.v. nitriet) zijn eveneens gegevens beschikbaar over een periode van negen jaar (1966 t/m 1974). Deze gegevens, die slechts eenmaal per twee weken zijn bepaald, zijn ontleend aan de "Zahlentafeln der Internationale Kommission zum Schutze des Rheins" (ZT66 t/m ZT74).

Via vermenigvuldiging van de concentraties met de debietwaarden van dezelfde dag, kunnen ook de variaties in de vracht of hoeveelheid (kg/s) van verschillende componenten onderzocht worden.

De aan de Landesanstalt en de Internationale Kommission ontleende gegevens zijn als uitgangsmateriaal gebruikt voor berekeningen aan continue processen, die gedefinieerd worden als processen, die in de tijd onbeperkt zijn.

Om ook onderzoek te kunnen doen naar de bewaking van batchprocessen, werd contact gelegd met Gist Brocades N.V. te Delft. In dit bedrijf is men geïnteresseerd in de bewaking van een proces, waarbij penicilline bereid wordt. Deze bereiding gebeurt batchgewijs, dat wil zeggen om een hoeveelheid penicilline te bereiden wordt telkens een nieuwe reactie gestart, die na een bepaalde tijd weer wordt afgebroken. Het bewaken van dit proces is een zeer gecompliceerd probleem, omdat een aantal procesvariabelen niet of slechts met een grote onnauwkeurigheid te meten zijn. Dit onderzoek is beperkt gebleven tot een enkele variabele, namelijk de concentratie van de in het reactiemengsel opgeloste zuurstof (WA76).

Om schattingen te kunnen maken van de proces- en analyseparameters, en daaruit af te kunnen leiden met welke nauwkeurigheid dit batchproces te bewaken is, zijn meetwaarden gebruikt van 50 batches (realisaties) met gemiddeld 160 waarden (elk uur gemeten) per batch.

HOOFDSTUK II:

BEREKENING EN INTERPRETATIE VAN AUTO- EN KRUISCORRELOGRAMMEN.

In dit onderzoek wordt de methode van auto- en kruiscorrelatie op continue processen toegepast voor twee doeleinden.

In de eerste plaats worden van de onderzochte variabelen de overheersende tijdsconstanten T_x bepaald. Met het gemiddelde en de standaarddeviatie kan deze tijdsconstante voor de betreffende variabele een eerste orde stochastisch model vastleggen. Deze parameters zullen gebruikt worden om de nauwkeurigheid of de betrouwbaarheid te bepalen waarmee die procesvariabelen bewaakt kunnen worden. Hierbij wordt aangenomen, dat de in een beperkte periode waargenomen waarden van de genoemde parameters schattingen zijn van de ware parameters van de variabelen. De fouten in de schattingen van gemiddelde, standaarddeviatie en tijdsconstante zijn afhankelijk van de lengte van de periode, waarover deze parameters bepaald zijn.

In de tweede plaats kan de autocorrelatie gebruikt worden om achteraf het verloop van een procesvariabele tijdens de observatieperiode te onderzoeken. In dit geval heeft de autocorrelatie voordelen ten opzichte van de kleinste kwadraten methode in het bijzonder voor het bepalen van een trend of periodiciteit in een tijdserie. Voor de methode van de kleinste kwadraten moet steeds a priori een model bekend zijn om de waarden van de parameters in dit model te kunnen bepalen. Doordat de autocorrelatiefunctie voor een stochastische variabele tot nul afneemt, zullen deterministische gedeelten waarneembaar worden, zodat het mogelijk is direct uit een autocorrelogram een schatting te maken van de amplitude van een periodiciteit of de helling van een trend..

Behalve de autocorrelaties van elke variabele afzonderlijk, worden in dit hoofdstuk ook kruiscorrelaties berekend, die tussen alle combinaties van twee variabelen voorkomen. Deze methode kan gebruikt worden om te bepalen in welke mate het verloop van twee variabelen gecorreleerd is. De waargenomen correlaties kunnen veroorzaakt zijn door factoren van verschillende aard, bijvoorbeeld biologisch, fysisch. Het ligt buiten het kader van dit onderzoek om op de mogelijke oorzaken van de kruiscorrelaties in te gaan. De berekende kruiscorrelaties lijken gebruikt te kunnen worden voor het opstellen van multivariabele modellen, waarin de onderlinge afhankelijkheid van een set van variabelen gebruikt kan worden om een bemonsterings- en analyseschema op te zetten, dat niet voor elke variabele afzonderlijk optimaal is, maar wel voor de hele set variabelen.

II.1.: Theorie.

II.1.1.: Definitie van het gemiddelde en de standaarddeviatie van procesvariabelen.

Stochastische processen kunnen gedefinieerd worden als processen waarvan de toestand op tijd t alleen in termen van waarschijnlijkheidsverdelingen weer te geven zijn. De belangrijkste parameters van deze verdeling zijn de verwachtingswaarde $\mu_x(t)$:

$$\mu_x(t) = E[x_t] = \int_{-\infty}^{+\infty} x_t p(x_t) dx_t$$

verg. II.1.a.

en de variantie $\sigma_x^2(t)$:

$$\sigma_x^2(t) = E[x_t - E(x_t)]^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} \{x_t - \mu_x(t)\}^2 p(x_t) dx_t$$

verg. II.1.b.

waarin x_t de toestand is van het proces op tijd t en $p(x_t)$ de waarschijnlijkheidsverdeling (BO70). Bij een stationair proces is de waarschijnlijkheidsverdeling $p(x_t)$ onafhankelijk van de tijd (GR73), en zijn diensgemiddelde de verwachtingswaarde en standaarddeviatie constant. Heeft men de beschikking over data van een ensemble, dat wil zeggen een aantal realisaties van hetzelfde proces (GR73), dan kunnen $\mu_x(t)$ en $\sigma_x^2(t)$ benaderd worden met schatters van het ensemblegemiddelde en de ensemblevariantie:

$$\bar{x}_t = \frac{1}{M} \sum_{k=1}^M x_{t,k}$$

$$s_x^2(t) = \frac{1}{M-1} \sum_{k=1}^M (x_{t,k} - \bar{x}_t)^2$$

verg. II.2.a/b.

Hierin is M het aantal realisaties en $x_{t,k}$ de waarde op tijd t van de k^{de} realisatie. $\bar{x}(t)$ en $s_x^2(t)$ zijn schatters van $\mu_x(t)$ en $\sigma_x^2(t)$. (GR73).

Het is slechts dan mogelijk om over meerdere realisaties te beschikken van een proces, als dit proces herhaald kan worden. Dit is onder andere het geval is bij batchgewijs gevoerde processen.

Bij de in dit proefschrift onderzochte continue processen is een dergelijke herhaling onmogelijk. Gemiddelde en standaarddeviatie zijn dan ook niet als functie van de tijd te bepalen. Zijn deze processen echter als stationair te beschouwen, dan kunnen de verwachtingswaarde μ_x en de standaarddeviatie σ_x van het proces gedefinieerd worden als:

$$\mu_x = \int_{-\infty}^{+\infty} x p(x) dx = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T x_t dt$$

$$\sigma_x^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} (x - \mu_x)^2 p(x) dx = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T (x_t - \mu_x)^2 dt$$

verg. II.3.a/b.

In dit geval zijn μ_x en σ_x te schatten uit één eindige realisatie. De fout in een schatting uit een eindige realisatie wordt gekwantificeerd in Par. II.1.4. Schattingen van het procesgemiddelde \bar{x} en van de processtandaardafwijking s_x zijn uit discrete tijdseries te bepalen volgens:

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i$$

$$s_x^2 = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2$$

verg. II.4.a/b.

Hierin is N het aantal waarden van de tijdserie en x_i de waarde van variabele x op tijdstip i.

Voor een niet-stationair proces kan het verloop van gemiddelde en standaarddeviatie bepaald worden, als het proces in een aantal stationaire stukken is op te splitten. Dit is slechts mogelijk, wanneer bekend is op welke tijdstippen, de overgang tussen twee stukken plaats vindt. Indien alleen meetgevens ter beschikking staan, zoals in dit onderzoek, is het vaststellen van de overgangen zeer moeilijk.

II.1.2.: Definitie en algoritme van de autocorrelatiefunctie.

De statistische beschrijving van een procesvariabele is nog niet volledig, als de waarschijnlijkheidsverdelingen op elk tijdstip t bekend zijn.

Het is eveneens noodzakelijk te weten in hoeverre er samenhang bestaat tussen de waarden op verschillende tijdstippen, bijvoorbeeld t_1 en t_2 . De volledige informatie hierover wordt verschaft door de simultane waarschijnlijkheidsverdeling van x_{t_1} en x_{t_2} . (GR73). Bij stationaire processen is deze waarschijnlijkheidsverdeling alleen afhankelijk van het verschil tussen t_1 en t_2 en niet van de absolute waarden van t_1 en t_2 . Een proces wat aan deze voorwaarde voldoet, wordt stationair van de tweede orde genoemd. Dit in tegenstelling tot de stationariteit van de eerste orde, waarvoor alleen vereist is dat de waarschijnlijkheidsverdeling $p(x_t)$ onafhankelijk is van t.

Een van de belangrijkste parameters van de simultane verdeling is de verwachtingswaarde van het produkt $x_{t_1} \cdot x_{t_2}$ (GR73):

$$E[x_{t_1} \cdot x_{t_2}] = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} x_{t_1} \cdot x_{t_2} p(x_{t_1}, x_{t_2}) dx_{t_1} dx_{t_2}$$

verg. II.5.

Vaak gebruikt men niet de absolute waarden van x_{t_1} en x_{t_2} , maar de afwijkingen van de verwachtingswaarden:

$$E \{ [x_{t_1} - \mu_x(t_1)] \cdot [x_{t_2} - \mu_x(t_2)] \} = \Psi_{xx}(t_1, t_2)$$

verg. II.6.

$\Psi_{xx}(t_1, t_2)$ is dan de covariantie tussen x_{t_1} en x_{t_2} . De correlatie $\Phi_{xx}(t_1, t_2)$ wordt verkregen door normeren met de standaarddeviaties van x_{t_1} en x_{t_2} .

$$\Phi_{xx}(t_1, t_2) = \frac{E \{ [x_{t_1} - \mu_x(t_1)] \cdot [x_{t_2} - \mu_x(t_2)] \}}{\sqrt{E [x_{t_1} - \mu_x(t_1)]^2 \cdot E [x_{t_2} - \mu_x(t_2)]^2}}$$

verg. II.7.

Is procesvariabele x_t stationair, dan zijn $\Psi_{xx}(t_1, t_2)$ en $\Phi_{xx}(t_1, t_2)$ niet meer afhankelijk van de absolute waarden van t_1 en t_2 , maar enkel van het verschil τ tussen t_1 en t_2 . In dit geval geldt voor de covariantie en correlatie tussen x -waarden die in tijd τ verschillen:

$$\Psi_{xx}(\tau) = E \{ (x_t - \mu) \cdot (x_{t+\tau} - \mu) \}$$

$$\Phi_{xx}(\tau) = \Psi_{xx}(\tau) / \sigma_x^2 = \Psi_{xx}(\tau) / \Psi_{xx}(0)$$

verg. II.8.a/b.

Omdat $\Psi_{xx}(\tau)$ en $\Phi_{xx}(\tau)$ de covariantie en de correlatie zijn van een variabele met zichzelf, spreekt men van autocovariantie en autocorrelatie.

Voor veel in de natuur voorkomende processen zal de autocorrelatie met toenemende τ -waarde afnemen volgens een exponentiele functie.

$$\Phi_{xx}(\tau) = e^{-|\tau|/T_x}$$

verg. II.9.

Processen met een dergelijke autocorrelatiefunctie kunnen beschreven worden met een differentiaal vergelijking van de eerste orde, en worden daarom eerste orde processen genoemd (Hoofdstuk III). T_x , de tijdsconstante van de procesvariabele, is een maat voor de snelheid, waarmee deze variabele fluctueert: een hoge waarde van T_x betekent, dat de variaties langzaam zijn, een lage waarde duidt op zeer snelle veranderingen (Fig. II.1).

Vertaald in termen van het frekwentiedomein betekent dit, dat bij een hoge tijdsconstante hoge frekwenties maar voor een zeer gering deel in de variaties voorkomen. Bij een tijdsconstante gelijk aan nul komen alle frekwenties in gelijke mate voor. In dit geval spreekt men van witte ruis.

In discrete tijdseries kunnen natuurlijk geen frekwenties waargenomen worden, die hoger zijn dan de frekwentie, waarmee de data voorkomen. Volgens het theorema van Shannon (SH49) moet zelfs de frekwentie van de meetpunten minimaal twee maal zo hoog zijn, dan de hoogste in een signaal voorkomende frekwentie, om

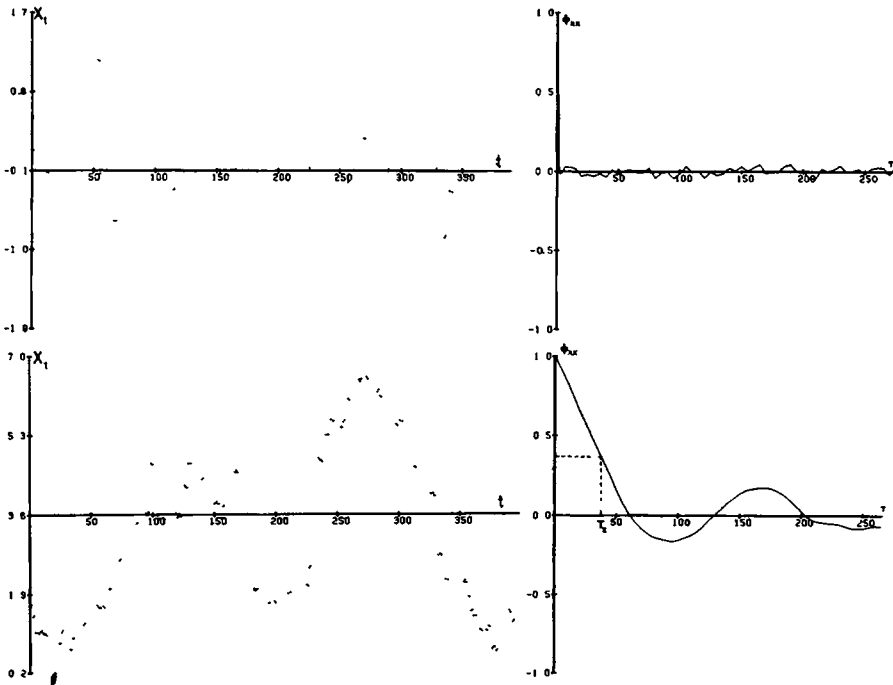
dit signaal volledig uit de meetwaarden te kunnen reconstrueren. De autocovariantie- en autocorrelatiefunctie zijn uit een discrete tijdreeks te schatten met de volgende algoritmen (BA66, M067).

$$\psi_{xx}(\tau) = \frac{1}{N-\tau-1} \sum_{i=1}^{N-\tau} (x_i - \bar{x}) \cdot (x_{i+\tau} - \bar{x})$$

$$\varphi_{xx}(\tau) = \psi_{xx}(\tau) / s_x^2$$

verg. 11.10.a/b.

Uit het op deze wijze verkregen autocorrelogram kan met verg. 11.9 de tijdsconstante geschat worden. De waarden van τ en \bar{t}_x worden in dezelfde eenheden uitgedrukt als i , namelijk in de tijd tussen twee waarden van de tijdserie.



Figuur 11.1: Realisatie en autocorrelogram van een ongecorreleerd proces (bóven) en van een gecorreleerd proces (onder),

II.1.3.: Afwijkingen van de exponentiele autocorrelatiefunctie.

In het algemeen kan gesteld worden dat stochastische processen met een tijdsconstante door middel van lineaire differentiaal- of differentievergelijkingen van de eerste orde te beschrijven zijn (Hoofdstuk III). Processen die zo te beschrijven zijn worden ook wel autoregressieve processen van de eerste orde genoemd (B070). Afwijkingen van verg. II.9 kunnen, indien ze significant zijn, aanleiding geven tot het gebruik van een ander model. Mogelijkheden hiervoor zijn onder andere beschrijvingen met lineaire of autoregressieve modellen van de hogere orde, moving average modellen en zelfs niet lineaire modellen. (GR73 & B070). De voor dit onderzoek relevante afwijkingen van een eerste orde lineair systeem, bestaan meestal hierin dat de beschikbare tijdreeksen zijn samengesteld uit meerdere gedeelten. Beschouwen we een signaal y_t , dat bestaat uit de som van twee onderling onafhankelijke signalen x_t en z_t :

$$y_t = x_t + z_t$$

verg. II.11.

dan geldt voor de autocovariantie- en autocorrelatiefunctie van y_t :

$$\begin{aligned}\Psi_{yy}(\tau) &= \Psi_{xx}(\tau) + \Psi_{zz}(\tau) \\ \Phi_{yy}(\tau) &= \frac{\Psi_{xx}(\tau) + \Psi_{zz}(\tau)}{\sigma_x^2 + \sigma_z^2}\end{aligned}$$

verg. II.12.a/b.

Aangezien de in dit onderzoek gebruikte tijdseries bestaan uit waarnemingen van procesvariabelen en waarnemingen nooit exact met werkelijke waarden overeenstemmen, maar steeds met fouten behept zijn, kan elke tijdserie inderdaad als een sommatie van twee tijdseries beschouwd worden. De ene tijdreeks bestaat uit de waarden van de procesvariabele op de momenten van waarneming, en de andere bestaat uit verschillen tussen gemeten en ware proceswaarden. In vele gevallen zal de tijdsconstante in de tweede serie (dus in de waarnemingsfouten) zeer klein zijn. Is deze tijdsconstante nul (of kleiner dan de frekwentie, waarmee de waarnemingen verricht worden), dan geldt voor de autocorrelatie van de samengestelde tijdreeks:

$$\begin{aligned}\Phi_{yy}(\tau) &= 1 & \tau &= 0 \\ &= \alpha \cdot e^{-|\tau|/T_x} & \tau &\neq 0\end{aligned}$$

waarbij $\alpha = \sigma_x^2 / (\sigma_x^2 + \sigma_z^2)$

verg. II.13.

$y(t)$ is te beschouwen als een signaal, dat samengesteld is uit gekleurde en witte ruis. De waarde van α is te berekenen door extrapolatie van het autocorrelogram naar $t=0$.

Een andere oorzaak voor de afwijking van de exponentiële autocorrelatie kan zijn, dat de procesvariabele een deterministisch deel bevat, d.w.z. de verwachtingswaarde $E(x_t)$ een functie is van de tijd, bijvoorbeeld in de vorm van een periodiciteit of een trend.

In dit geval kan de procesvariabele x_t weergegeven worden als:

$$x_t = e_t + f_t$$

verg. II.14.

waarbij e_t het stochastisch deel is met $F(e_t) = 0$ en f_t het deterministische deel. Voor de verwachtingswaarde van x_t geldt dan:

$$\mu_{x_t} = E[x_t] = f_t$$

verg. II.15.

Als $f_t = A_p \sin(2\pi t/L + B_p)$ geldt bij benadering voor de autocorrelatie van x_t (GR73; MU77)

$$\phi_{xx}(\tau) = \frac{\frac{1}{2}A_p^2 \cos(2\pi\tau/L) + \sigma_e^2 \phi_{ee}(\tau)}{\frac{1}{2}A_p^2 + \sigma_e^2}$$

verg. II.16.

Is het verloop trendmatig volgens $f_t = C_t \cdot t + D_t$, dan geldt bij benadering (MU77):

$$\phi_{xx}(\tau) = \frac{C_t^2 T^2 / 12 + \sigma_e^2 \phi_{ee}(\tau)}{C_t^2 T^2 / 12 + \sigma_e^2}$$

verg. II.17.

Bij een trendmatig verloop blijft het autocorrelogram steeds afhankelijk van de tijd τ , waarover het autocorrelogram is opgenomen. Als σ_e^2 veel kleiner is dan $C_t^2 T^2 / 12$, dan is $\phi_{xx}(\tau)$ gelijk aan 1 voor alle τ .

Verg. II.8, II.9, II.13, II.16 en II.17 zullen gebruikt worden voor de a posteriori beschrijving van procesvariabelen gedurende de observatieperiode. In het bijzonder verg. II.16 en II.17 kunnen gebruikt worden om de amplitude in een eventuele periodiciteit of de helling van een mogelijk aanwezige trend direct uit het autocorrelogram te kunnen schatten.

II.1.4.: Fouten in de schatting van statistische kenmerken van procesvariabelen.

Indien maar een realisatie van een procesvariabele beschikbaar is, kunnen de exacte waarden van de verwachtingswaarde, de standaarddeviatie en de autocorrelatiefuncties gedefinieerd in verg. II.3 en II.8 geschat worden met de algoritmen in verg. II.4 en II.10. De schattingen uit een beperkte realisatie van een proces zijn nauwkeuriger, naarmate de realisatielengte groter

wordt. Bij de berekening van de fouten in de schattingen, mag niet worden aangenomen, dat de waarnemingen aselekt zijn. De gebruikelijke statistische methoden voor toetsing van gemiddelde, standaarddeviatie en correlatie (WY/2) zijn dan ook niet meer toepasbaar, omdat er met de tussen de waarnemingen bestaande autocorrelatie rekening te gehouden dient te worden.

Hierbij heeft men te maken met een vicieuze cirkel. In de foutenberekeningen wordt ervan uitgegaan, dat het bestudeerde proces van de eerste orde is, en dus slechts een tijdsconstante heeft. Omdat echter van te voren niet bekend is, of aan deze voorwaarde voldaan is, is het ook niet zeker of de foutenformules gebruikt mogen worden. Daarom wordt als eerste na de berekening van gemiddelde, standaarddeviatie en autocorrelatie, de overheersende tijdsconstante van de variabele globaal geschat door de τ -waarde op te sporen, waarvoor de autocorrelatie waarde gelijk is aan $\exp(-1)$. Door deze tijdsconstante in de foutenformules in te vullen, is het mogelijk na te gaan of er afwijkingen van de exponentiele functie, en dus van het lineaire eerste orde model bestaan.

Bartlett (BA46, B070) heeft de nauwkeurigheid berekend waarmee een autocorrelatiefunctie uit een beperkte realisatie te schatten is. Als de theoretische autocorrelatiefunctie $\Phi_{xx}(\tau)$ geschat wordt uit een realisatie van N proceswaarden, dan geldt voor de variantie in de geschatte autocorrelatie $\phi_{xx}(\tau)$:

$$\sigma^2[\phi_{xx}(\tau)] = \frac{1}{N-\tau} \sum_{j=-\infty}^{+\infty} [\Phi_{xx}^2(j) + \Phi_{xx}(j-\tau) \cdot \Phi_{xx}(j+\tau) + 2\Phi_{xx}^2(\tau) \cdot \Phi_{xx}^2(j) - 4\Phi_{xx}(\tau) \cdot \Phi_{xx}(j) \cdot \Phi_{xx}(j-\tau)]$$

verg. II.18.

Indien de theoretische autocorrelatiefunctie voldoet aan verg. II.9, dan gaat II.18 over in (BA46):

$$\sigma^2[\phi_{xx}(\tau)] = \frac{1}{N-\tau} \left[\frac{(1 + e^{-2/T_x}) \cdot (1 - e^{-2\tau/T_x})}{1 - e^{-2/T_x}} - 2\tau e^{-2\tau/T_x} \right]$$

verg. II.19.a.

De variantie neemt toe met grotere τ -waarden. In speciale gevallen geldt (BA46):

$$\begin{aligned} \sigma^2[\phi_{xx}(\tau)] &= 0 & \tau &= 0 \\ &= \frac{1}{N-1} \cdot (1 - e^{-2/T_x}) & \tau &= 1 \\ &= \frac{1}{N-\tau} \cdot \frac{1 + e^{-2/T_x}}{1 - e^{-2/T_x}} & \tau &\gg T_x \end{aligned}$$

verg. II.19.b/c/d.

Om te testen of de procesvariabele inderdaad met een eerste orde lineair model te beschrijven is, wordt nagegaan of de geschatte waarden $\phi_{xx}(\tau)$ binnen het volgende betrouwbaarheids interval

liggen. (HA62)

$$\Phi_{xx}(\tau) = u(P) \cdot \sigma [\varphi_{xx}(\tau)]$$

verg. II.20.

Hierin is $u(P)$ de excentriciteit van de normale verdeling bij een betrouwbaarheid van $P\%$ (WY72). Liggen alle waarden binnen dit interval, dan kan worden aangenomen, dat de bestudeerde variabele met een eerste orde model kan worden beschreven.

In dit geval is het ook mogelijk om de betrouwbaarheid van de andere parameters, namelijk gemiddelde en standaarddeviatie, te specificeren.

De variantie in de schatting \bar{x} van de verwachtingswaarde μ_x wordt gegeven door (WA75, MO67):

$$\sigma^2[\bar{x}] = \frac{\sigma_x^2}{N} \cdot \left[1 + 2 \sum_{k=1}^N \left(1 - \frac{k}{N}\right) e^{-k/T_x} \right]$$

verg. II.21.a.

Uitwerken van de sommatie voor een eerste orde proces geeft (MO67):

$$\sigma^2[\bar{x}] = \frac{\sigma_x^2}{N} \cdot \left[1 + \frac{2 \cdot e^{-1/T_x}}{1 - e^{-1/T_x}} \cdot \left\{ 1 - \frac{1 - e^{-N/T_x}}{N(1 - e^{-1/T_x})} \right\} \right]$$

verg. II.21.b.

Evenals de autocorrelatie en de verwachtingswaarde zal ook de variantie van het proces uit een realisatie van N waarden bepaald moeten worden.

De variantie in de schatting s_x^2 van de procesvariantie σ_x^2 wordt (voor gaussische processen) gegeven door (BA46).

$$\sigma^2[s_x^2] = \frac{2\sigma_x^4(1 + e^{-2/T_x})}{N(1 - e^{-2/T_x})}$$

verg. II.22.

Indien de procesvariabelen over een periode T continu waargenomen kunnen worden gelden de volgende vergelijkingen (BA46, GR73):

$$\sigma^2[\varphi_{xx}(\tau)] = \frac{T}{T_x} \{1 - e^{-2\tau/T_x} (2\tau/T_x + 1)\}$$

$$\sigma^2[\bar{x}] = \frac{2\sigma_x^2 T_x^2}{T^2} \cdot \left(\frac{T}{T_x} - 1 + e^{-T/T_x} \right)$$

$$\sigma^2[s_x^2] = \frac{2\sigma_x^4 T_x}{T}$$

verg. II.23.a/b/c.

Veelal zijn tijdseries beschikbaar, die beschouwd kunnen worden als een superpositie van twee onderling onafhankelijke stochastische signalen.

Door substitutie van verg. II.13 in verg. II.18 is de schattingsfout af te leiden voor autocorrelogrammen van uit witte en gekleurde ruis samengestelde signalen. Bij benadering blijkt dan voor de schattingsfout van het autocorrelogram te gelden:

$$\sigma^2[\varphi_{YY}(\tau)] = \frac{\alpha^2}{N-\tau} \cdot \left[\frac{(1 + e^{-2\tau/T_x}) \cdot \{1 + (1 - 4\alpha + 2\alpha^2)e^{-2\tau/T_x}\}}{(1 - e^{-2\tau/T_x}) + 2\tau(1 - 2\alpha)e^{-2\tau/T_x}} \right]$$

$$\begin{aligned} \sigma^2[\varphi_{YY}^*(\tau)] &= 0 & \tau &= 0 \\ &= \frac{\alpha^2 \cdot (1 + e^{-2\tau/T_x})}{(N-\tau) \cdot (1 - e^{-2\tau/T_x})} & \tau &\gg T_x \end{aligned}$$

verg. II.24.

De hier weergegeven varianties betreffen de schattingen, die uit een beperkte realisatie van de werkelijke parameters van de procesvariabele gedaan kunnen worden.

Beperken de schattingen zich alleen tot de observatieperiode, dan zijn de schattingsfouten veel kleiner. In hoofdstuk VI is berekend met welke nauwkeurigheid het gemiddelde van een eindig procesdeel te schatten is.

II.1.5.: Theorie van de kruiscorrelatie.

II.1.5.1.: Definitie en algoritme.

In Par. II.1.2 is de autocorrelatiefunctie ingevoerd om het verband tussen de waarden van een procesvariabele op verschillende tijdstippen te kunnen kwantificeren.

Vaak bestaat niet alleen tussen de waarden van een enkele variabele een samenhang, maar is het ook mogelijk dat tussen waarden van twee verschillende variabelen samenhang bestaat.

De samenhang tussen de waarde van variabele y op tijd t_1 en de waarde van variabele y' op tijd t_2 kan beschreven worden met de verwachtingswaarde van het product $y_{t_1} \cdot y'_{t_2}$ (GR73):

$$E[y_{t_1} \cdot y'_{t_2}] = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} y_{t_1} \cdot y'_{t_2} p(y_{t_1}, y'_{t_2}) dy_{t_1} dy'_{t_2}$$

verg. II.25.

De covariantie is te definiëren als:

$$\Psi_{yy'}(t_1, t_2) = E[(y_{t_1} - \mu_y(t_1)) \cdot (y'_{t_2} - \mu_{y'}(t_2))]$$

verg. II.26.

Indien beide variabelen y en y' stationair zijn, dan is de kruiscovariantie als volgt te definiëren:

$$\Psi_{yy'}(\tau) = E[(y_t - \mu_y)(y'_{t+\tau} - \mu_{y'})]$$

verg. II.27.a.

De kruiscorrelatie wordt niet verkregen door normeren op de waarde $\Psi_{yy'}(0)$, maar door normering op het produkt $\sigma_y \cdot \sigma_{y'}$:

$$\Phi_{yy'}(\tau) = \frac{E[(y_t - \mu_y)(y'_{t+\tau} - \mu_{y'})]}{\sqrt{E[y_t - \mu_y]^2 \cdot E[y'_{t+\tau} - \mu_{y'}]^2}}$$

verg. II.27.b.

Deze normering komt ook overeen met de wijze waarop lineaire correlatie coëfficiënten worden berekend (WY72). Uit twee tijdseries elk ter lengte van N waarnemingen kan de kruiscorrelatie geschat worden volgens het volgende algoritme (BO70):

$$\varphi_{yy'}(\tau) = \frac{\sum_{i=1}^{N-\tau} (y_i - \bar{y}) \cdot (y'_{i+\tau} - \bar{y}')}{(N-\tau-1) \cdot s_y \cdot s_{y'}}$$

verg. II.28.

In tegenstelling tot de autocorrelatie is de kruiscorrelatie niet altijd symmetrisch om een maximum bij $\tau = 0$. De waarde van τ , waarvoor $\Phi_{yy'}(\tau)$ maximaal is, geeft aan hoever variabele $y'(t)$ verschoven is ten opzichte van $y(t)$. De waarde van het maximum geeft aan hoe groot de correlatie is tussen $y(t)$ en $y'(t+\tau)$.

II.1.5.2.: Onzekerheid in de schatting van de kruiscorrelatie.

De schattingen van de kruiscorrelatie volgens verg. II.28 kunnen ten gevolge van de beperkte waarnemingsperiode nooit exact zijn. Daarom is het nodig om te kunnen bepalen of de kruiscorrelatie ook inderdaad significant van nul afwijkt. De gebruikelijke methode om na te kunnen gaan of een gevonden correlatie afwijkt van nul, de r -test (DI69; WY72), is voor tijdseries niet zonder meer toepasbaar, omdat de waarnemingen niet aselekt zijn.

De variantie in de schatting van de kruiscorrelatie van twee tijdseries wordt gegeven door (BA66; BO70):

$$\begin{aligned} \sigma^2[\varphi_{YY},(\tau)] &= \frac{1}{N-\tau} \cdot \sum_{j=-\infty}^{+\infty} [\Phi_{YY}(j) \cdot \Phi_{Y'Y'}(j) + \Phi_{YY}(\tau+j) \cdot \Phi_{YY}(\tau-j) \\ &+ \Phi_{YY}^2(\tau) \cdot \{\Phi_{YY}^2(j) + \frac{1}{2}\Phi_{YY}^2(j) + \frac{1}{2}\Phi_{Y'Y'}^2(j)\} \\ &- 2\Phi_{YY}(\tau) \cdot \{\Phi_{YY}(j) \cdot \Phi_{YY}(j+\tau) + \Phi_{YY}(-j) \cdot \Phi_{Y'Y'}(j+\tau)\}] \end{aligned}$$

verg. II.29.

Deze formule kan eveneens gebruikt worden om te toetsen of de kruiscorrelatie significant van nul verschilt. In dit geval wordt gesteld dat $\Phi_{YY}(\tau) = 0$ voor alle τ . Verg. II.29 gaat dan over in (BA66; BO70):

$$\sigma^2[\varphi_{YY},(\tau)] = \frac{1}{N-\tau} \cdot \sum_{j=-\infty}^{+\infty} \Phi_{YY}^2(j) \cdot \Phi_{Y'Y'}^2(j)$$

verg. II.30.

$\sigma[\phi_{YY}(\tau)]$ geeft de spreiding aan, die een waargenomen kruiscorrelatie kan vertonen, terwijl er in werkelijkheid geen samenhang tussen variabelen y en y' bestaat. Zijn beide variabelen y en y' eerste orde processen, met resp. T_y en $T_{y'}$ als tijdsconstanten, dan kan via substitutie van verg. II.9 in verg. II.30 worden afgeleid, dat geldt:

$$\sigma^2[\varphi_{YY},(\tau)] = \frac{1}{N-\tau} \cdot \frac{1 + e^{-(1/T_y + 1/T_{y'})}}{1 - e^{-(1/T_y + 1/T_{y'})}}$$

verg. II.31.a.

Indien y en y' continu waargenomen kunnen worden, dan moet de sommatie in II.30 vervangen worden door een integratie en geldt:

$$\sigma^2[\varphi_{YY},(\tau)] = \frac{2}{N-\tau} \cdot \frac{T_y T_{y'}}{T_y + T_{y'}}$$

verg II.31.b.

Voor grote waarden van T_y en $T_{y'}$ zijn II.31.a en II.31.b equivalent.

De kruiscorrelatie is significant, indien de waargenomen waarden groter zijn dan $u(P) \cdot \sigma[\phi_{YY}(\tau)]$. Met deze methode zullen de kruiscorrelaties dus op significantie worden getoetst.

II.1.5.3.: Kruiscorrelaties tussen meetseries van dezelfde realisatie.

Wanneer van een proces op elk tijdstip telkens twee onafhankelijke metingen gedaan zijn, dan beschikt men over twee tijdreeksen y_t en y'_t , die elk voorgesteld kunnen worden als een som van twee signalen, waarvan het procesgedeelte identiek is en alleen het ruisgedeelte (waarnemingsfouten) verschilt:

$$y_t = x_t + z_t$$

$$y'_t = x_t + z'_t$$

$$E[z_t] = E[z'_t] = 0$$

$$E[z_t^2] = E[z'_t{}^2] = \sigma_z^2$$

$$E[z_t \cdot z_s] = E[z'_t \cdot z'_s] = 1 \quad (t = s); 0 \quad (t \neq s)$$

$$E[z_t \cdot z'_s] = 0 \quad (\text{voor alle } t \text{ en } s)$$

verg. II.32.

De autocovariantie en autocorrelatie functie van y_t en y'_t zijn gegeven in verg. II.12.a/b. Indien de tijdsconstanten van z en z' nul zijn, geldt verg. II.13.

Met behulp van verg. II.27 kan afgeleid worden dat de kruiscovariantie tussen y en y' is:

$$\begin{aligned} \Psi_{yy'}(\tau) &= E[(x_t - \mu_x) \cdot (x_{t+\tau} - \mu_x)] + E[z_t \cdot z'_{t+\tau}] \\ &\quad - |\tau|/T_x \\ &= \sigma_x^2 \cdot e \end{aligned}$$

verg. II.33.

De kruiscorrelatie is dan:

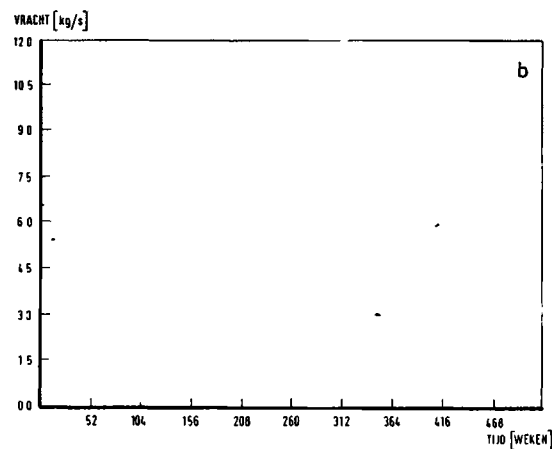
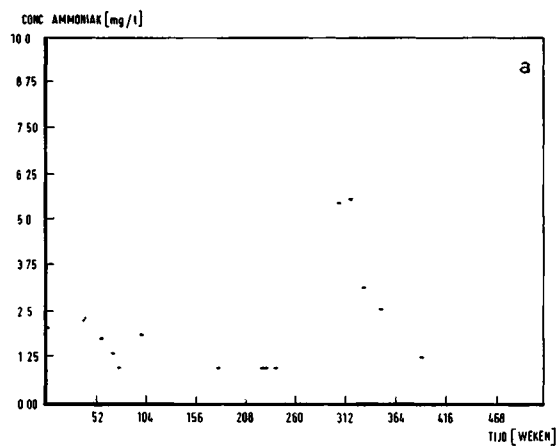
$$\begin{aligned} \Phi_{yy'}(\tau) &= \alpha \cdot e^{-|\tau|/T_x} \\ \text{waarin } \alpha &= \sigma_x^2 / (\sigma_x^2 + \sigma_z^2) \end{aligned}$$

verg. II.34.

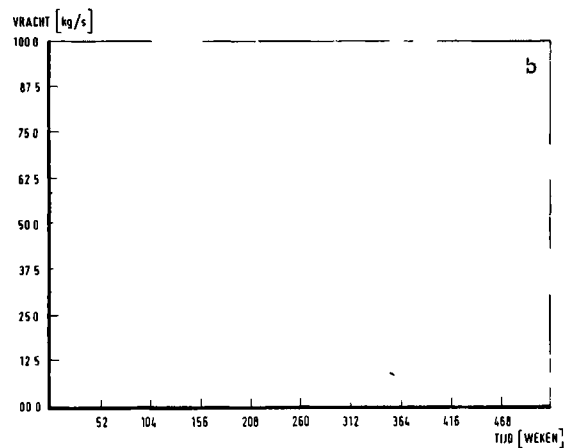
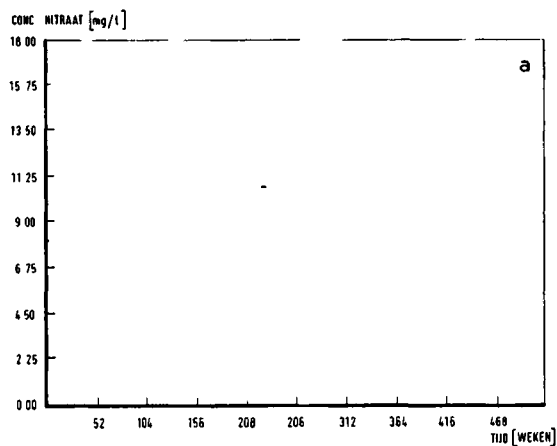
De waarde van α , die uit de autocorrelatie volgens verg. II.13 met extrapolatie gevonden kan worden, is gelijk aan de waarde voor $\tau = 0$ bij kruiscorrelatie. Beide methoden zullen gebruikt worden om de standaarddeviatie van het procesdeel en van het foutendeel in de beschikbare tijdseries te bepalen.

II.2.: Bepaling van de autocorrelogrammen van reele tijdreeksen.

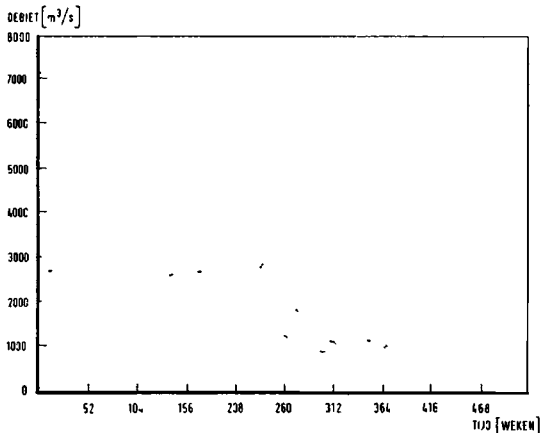
De volgende tijdseries zijn gebruikt voor toepassing van auto- of kruiscorrelatie:



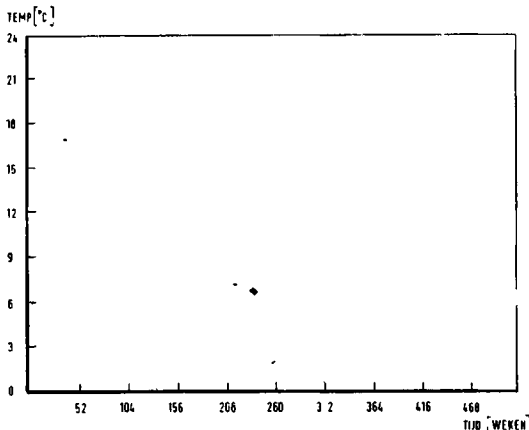
Figuur 11.2: Tweewekelijkse meetwaarden van de ammoniumconcentratie (a) en -vracht (b).



Figuur 11.3: Tweewekelijkse meetwaarden van de nitraatconcentratie (a) en -vracht (b).



Figuur 11.4: Tweewekelijkse debietwaarden.



Figuur 11.5: Tweewekelijkse temperatuurwaarden.

Over een periode van negen jaar (1966/1974) staan tweewekelijkse meetwaarden ter beschikking van de concentratie (in mg/l) en de vracht of hoeveelheid (in kg/s) van ammonium- en nitraationen en van de watertemperatuur (in °C) en waterafvoer of debiet (in m³/s) die in de Rijn bij Bimmen zijn waargenomen (ZT66). Deze meetwaarden zijn in grafiek weergegeven (Fig. 11.2 t/m 11.5). Behalve tweewekelijkse meetwaarden zijn ook dagelijkse meetwaarden beschikbaar van de concentratie en hoeveelheid van ammonium-, nitraat- en nitrietionen en van de watertemperatuur en het debiet. Deze meetwaarden zijn afkomstig van de Wasserkontrollstation Rhein-Nord te Bimmen en zijn opgenomen over een periode van vijf jaar (1971/1975).

Voor de concentratie en hoeveelheid ammonium en nitraat kon bovendien beschikt worden over een tweede parallelle meetserie over dezelfde periode. Deze series zijn dus identiek wat betreft het procesdeel en verschillen alleen wat betreft het ruisdeel (Par. 11.1.5.3).

Uit de in grafiek weergegeven tweewekelijkse meetwaarden (Fig. 11.2 t/m 11.5) kan rechtstreeks afgeleid worden, dat de temperatuur een duidelijk seizoenspatroon heeft, terwijl dit voor het debiet niet het geval is. Van de overige variabelen lijkt alleen de hoeveelheid ammonium een periodiciteit te bevatten. Met behulp van de autocorrelatie zal worden nagegaan, met welke modellen en welke parameters het verloop van de variabele te beschrijven is.

II.2.1.: Berekening van gemiddelde waarden en standaarddeviaties.

De gemiddelde waarden en standaarddeviaties zijn volgens verg. II.4 voor zowel de dagelijkse als de tweewekelijkse meetwaarden berekend over de totale waarnemingsperiode. Bovendien zijn gemiddelde en standaarddeviatie over perioden van twee jaar bepaald. De resultaten zijn weergegeven in Tabel II.1 t/m II.5. Bij vergelijking van de overeenkomstige gemiddelde waarden en standaarddeviaties blijken er aanzienlijke verschillen te bestaan tussen de meetseries van de dagelijkse en van de tweewekelijkse meetwaarden. Aangezien deze verschillen niet door het proces veroorzaakt kunnen zijn, betekent dit dat er systematische afwijkingen moeten bestaan in de analyseprocedure, waarmee de proceswaarden bepaald worden. Deze afwijkingen kunnen zowel door de meetmethode als door de wijze en positie van de bemonstering zijn veroorzaakt. Het is daarom niet zonder meer mogelijk om de tweewekelijkse meetwaarden rechtstreeks met de dagelijkse meetwaarden te vergelijken. Omdat het doel van het onderzoek is de invloed van de monsternamen, analyse en de dataverwerking op de bewaking van processen, zijn in hoofdzaak de dynamische aspecten van de procesvariabelen van belang. Daarom dient nagegaan te worden of de genoemde systematische effecten de tijseries, wat deze aspecten betreft, zodanig beïnvloed hebben dat verkeerde conclusies over de bewakingsstrategie getrokken zouden kunnen worden.

Dit wordt gedaan door waargenomen varianties en autocorrelogrammen van overeenkomstige meetseries met elkaar te vergelijken en te toetsen of deze significant verschillen.

II.2.2.: Berekening van autocorrelogrammen.

De autocorrelogrammen worden bepaald volgens formule II.10. Van de dagelijkse meetwaarden van de concentratie en hoeveelheid ammonium zijn tweejaarlijkse autocorrelogrammen opgenomen, waarbij de periode loopt van 1 januari tot en met 31 december van het volgende jaar. Deze autocorrelogrammen zijn weergegeven in Fig. II.6.a/b. De autocorrelogrammen van de dagelijkse meetwaarden van alle variabele berekend over de totale periode van vijf jaar zijn weergegeven in Fig. II.7 tot en met II.11.

De autocorrelogrammen berekend uit de tweewekelijkse meetseries zijn uitgezet in Fig. II.12 tot en met II.15.

Alle autocorrelogrammen zijn gemakshalve opgenomen over een periode beginnend met 1 januari en eindigend op 31 december. Bij nader onderzoek is gebleken, dat de begin- en einddatum zelf geen significante invloed hebben op de autocorrelogrammen. Zouden de autocorrelogrammen bijvoorbeeld opgenomen zijn over een periode tussen 1 juli en 30 juni, dan zouden de grafieken hetzelfde beeld geven hebben.

TABEL 11.1

Gemiddelde waarden en standaarddeviaties van de concentraties en hoeveelheden ammonium, bepaald uit dagelijkse en tweewekelijkse meetwaarden.

DAGELIJKSE MEETWAARDEN					TWEEWEKELIJKSE MEETWAARDEN				
periode	concentratie (mg/l)		hoeveelheid (kg/s)		periode	concentratie (mg/l)		hoeveelheid (kg/s)	
	\bar{y}	s_y	\bar{y}	s_y		\bar{y}	s_y	\bar{y}	s_y
71/72	4.28	2.21	5.69	2.24	71/72	3.36	1.46	4.59	1.53
72/73	3.55	1.85	5.23	1.96	72/73	3.31	1.48	4.87	1.62
73/74	2.72	1.23	5.13	1.99	73/74	2.77	1.16	4.93	1.59
74/75	1.88	0.91	4.08	2.21					
71/75	3.07	1.97	4.92	2.29	66/74	2.29	1.29	4.46	1.59

TABEL 11.2

Gemiddelde waarden en standaarddeviaties van de concentraties en hoeveelheden nitraat, bepaald uit dagelijkse en tweewekelijkse meetwaarden.

DAGELIJKSE MEETWAARDEN					TWEEWEKELIJKSE MEETWAARDEN				
periode	concentratie (mg/l)		hoeveelheid (kg/s)		periode	concentratie (mg/l)		hoeveelheid (kg/s)	
	\bar{y}	s_y	\bar{y}	s_y		\bar{y}	s_y	\bar{y}	s_y
71/72	16.91	5.89	25.07	12.94	71/72	10.85	1.76	17.06	9.54
72/73	12.64	4.61	20.31	8.80	72/73	11.05	1.94	18.55	9.24
73/74	10.75	2.06	22.41	11.72	73/74	12.16	2.33	29.77	14.37
74/75	11.57	2.21	26.04	11.66					
71/75	13.43	5.02	24.22	12.01	66/74	11.16	2.05	26.56	15.55

TABEL 11.3

Gemiddelde waarden en standaarddeviaties van de concentraties en hoeveelheden nitraat bepaald uit dagelijkse meetwaarden.

concentratie (mg/l)			hoeveelheid (kg/s)		
periode	\bar{y}	s_y	periode	\bar{y}	s_y
71/72	0.458	0.153	71/72	0.660	0.282
72/73	0.440	0.138	72/73	0.689	0.245
73/74	0.437	0.174	73/74	0.802	0.252
74/75	0.400	0.163	74/75	0.815	0.244
71/75	0.429	0.158	71/75	0.737	0.267

TABEL 11.4

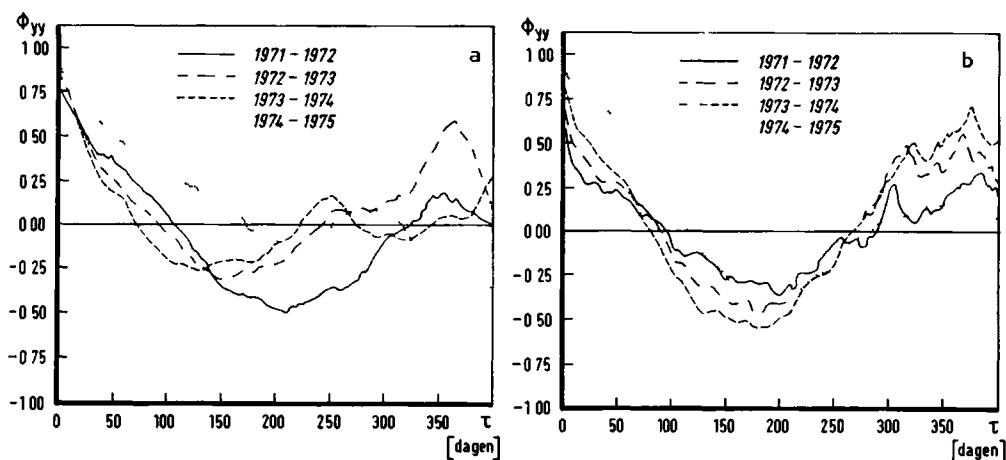
Gemiddelde waarden en standaarddeviaties van de waterafvoer of debiet (in m³/s) bepaald uit dagelijkse en tweewekelijkse meetwaarden.

DAGELIJKSE MEETWAARDEN			TWEEWEKELIJKSE MEETWAARDEN		
periode	\bar{y}	s_y	periode	\bar{y}	s_y
71/72	1502.	600.	71/72	1537.	714.
72/73	1667.	645.	72/73	1653.	689.
73/74	2047.	878.	73/74	1967.	833.
74/75	2262.	921.			
71/75	1867.	815.	66/74	2360.	1235.

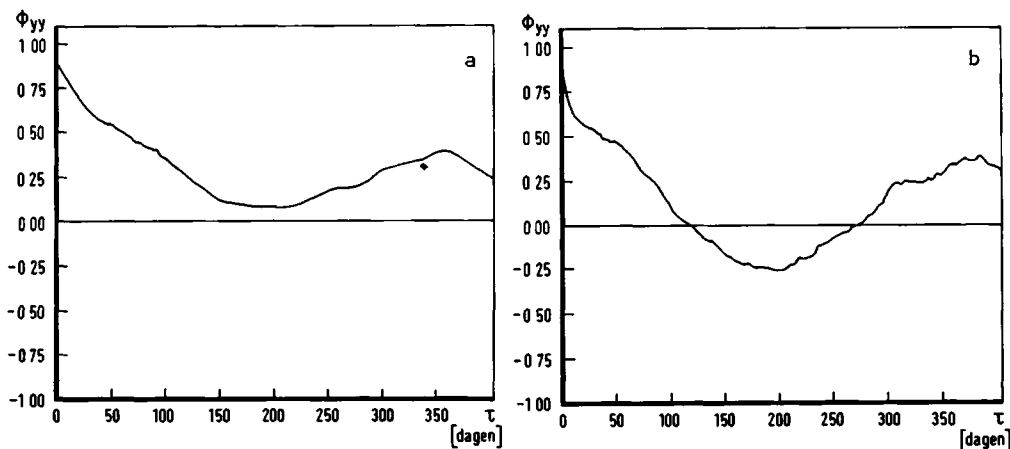
TABEL 11.5

Gemiddelde waarden en standaarddeviaties van de watertemperatuur (in °C) bepaald uit dagelijkse en tweewekelijkse meetwaarden.

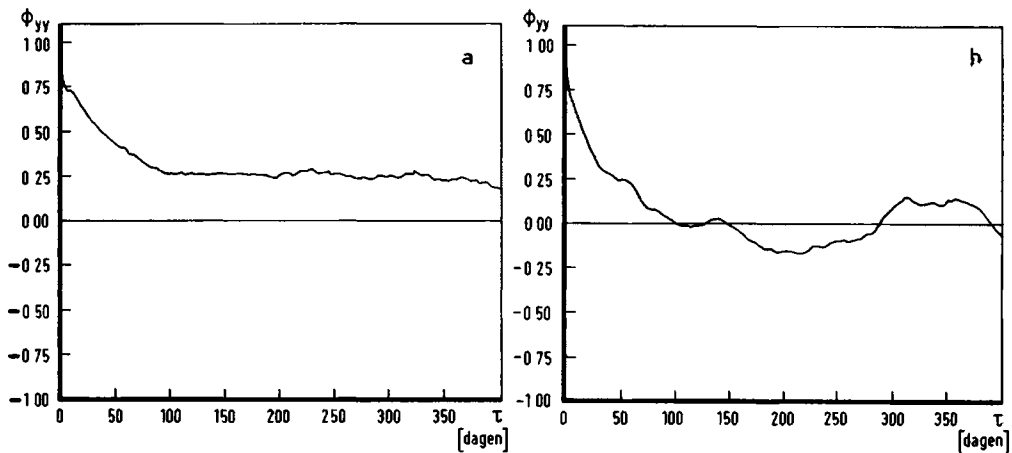
DAGELIJKSE MEETWAARDEN			TWEEWEKELIJKSE MEETWAARDEN		
periode	\bar{y}	s_y	periode	\bar{y}	s_y
71/72	12.67	5.94	71/72	12.86	6.19
72/73	12.50	5.95	72/73	12.83	6.30
73/74	12.69	5.83	73/74	12.91	6.20
74/75	12.81	5.54			
71/75	12.71	5.86	66/74	12.54	6.14



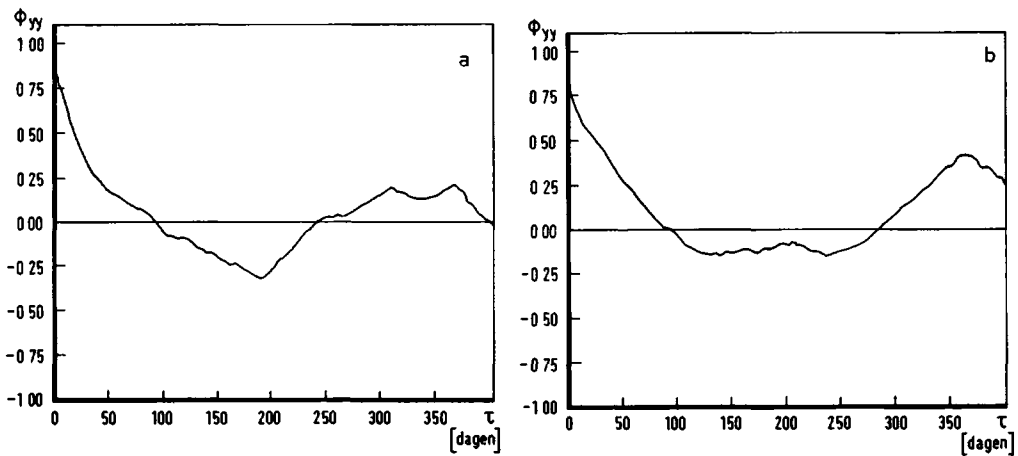
Figuur 11.6: Autocorrelogrammen van dagelijks gemeten ammoniumconcentraties (a) en hoeveelheden (b) bepaald over perioden van twee jaar.



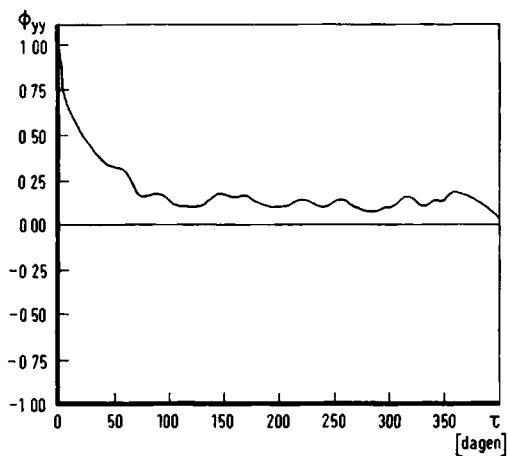
Figuur 11.7: Autocorrelogrammen van dagelijks gemeten ammoniumconcentraties (a) en hoeveelheden (b) bepaald over een periode van vijf jaar (1971/1975).



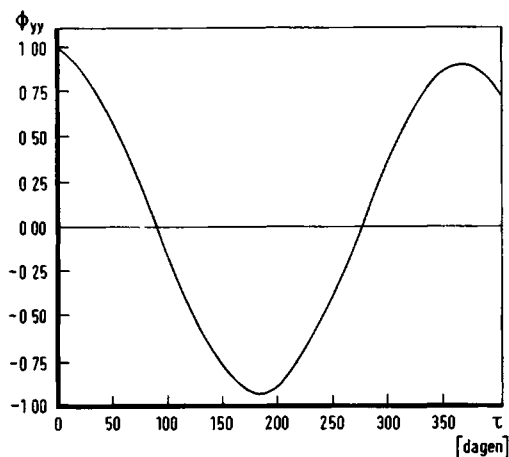
Figuur 11.8: Autocorrelogrammen van dagelijks gemeten nitraat-concentraties (a) en hoeveelheden (b) bepaald over een periode van vijf jaar (1971/1975).



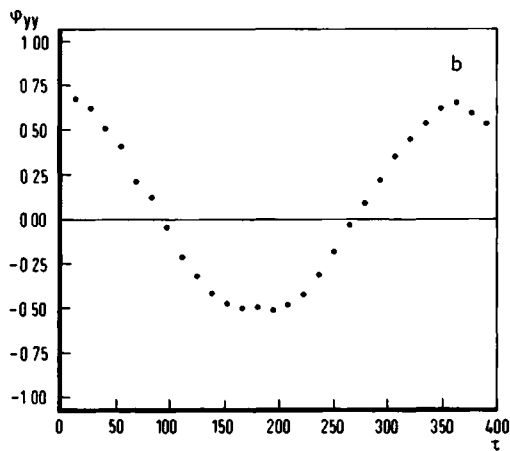
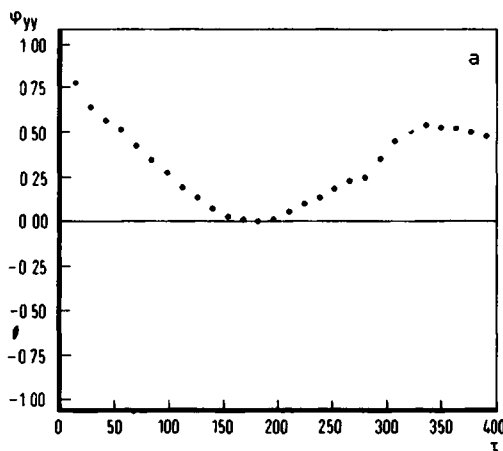
Figuur 11.9: Autocorrelogrammen van dagelijks gemeten nitriet-concentraties (a) en hoeveelheden (b) bepaald over een periode van vijf jaar (1971/1975).



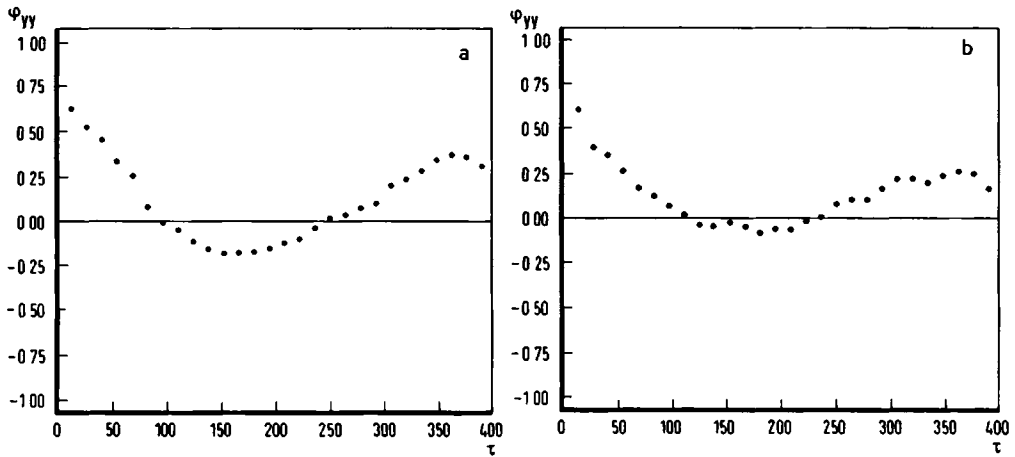
Figuur 11.10: Autocorrelogram van dagelijks gemeten debietwaarden bepaald over een periode van vijf jaar (1971/1975).



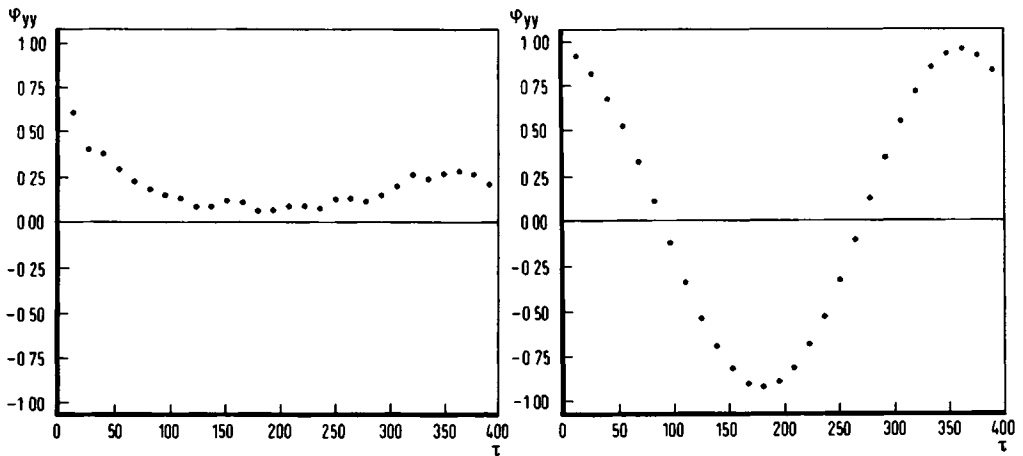
Figuur 11.11: Autocorrelogram van dagelijks gemeten temperatuurwaarden bepaald over een periode van vijf jaar (1971/1975).



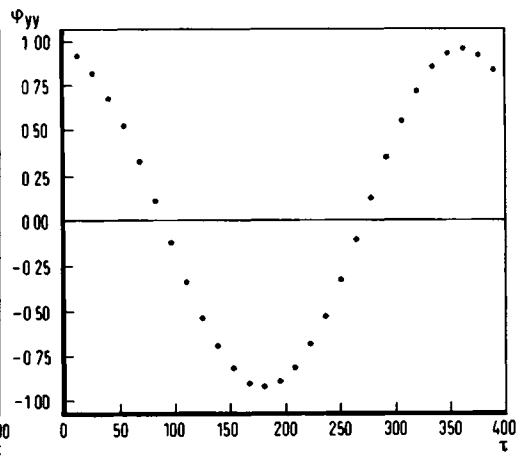
Figuur 11.12: Autocorrelogrammen van tweewekelijks gemeten ammoniumconcentraties (a) en hoeveelheden (b) bepaald over een periode van negen jaar (1966/1974). τ is uitgedrukt in dagen.



Figuur 11.13: Autocorrelogrammen van tweewekelijks gemeten nitraatconcentraties (a) en hoeveelheden (b) bepaald over een periode van negen jaar (1966/1974). τ is uitgedrukt in dagen.



Figuur 11.14: Autocorrelogram van tweewekelijks gemeten debietwaarden bepaald over een periode van negen jaar (1966/1974). τ is uitgedrukt in dagen.



Figuur 11.15: Autocorrelogram van tweewekelijks gemeten temperatuurwaarden bepaald over een periode van negen jaar (1966/1974). τ is uitgedrukt in dagen.

II.3.8 Interpretatie van de autocorrelogrammen.

Zoals reeds is aangeduid in Par. II.1 kan een autocorrelogram gebruikt worden als hulpmiddel om het verloop van een procesvariabele tijdens de waarnemingsperiode te beschrijven. Met deze methode kan rechtstreeks uit een grafiek worden afgeleid of periodiciteiten of trends aanwezig zijn.

Bovendien zal deze methode gebruikt worden om modelparameters te schatten, die ook buiten de observatieperiode moeten gelden. In dit geval dient nagegaan te worden hoe nauwkeurig deze parameters uit een beperkte observatieperiode te schatten zijn. Hiervoor wordt gebruik gemaakt van de formules die in Par. II.1.4 zijn uitgewerkt.

In eerste instantie wordt met behulp van de autocorrelatie nagegaan of het signaal is samengesteld uit een traag fluctuerend deel en een snel fluctuerend deel. De varianties van beide delen kunnen bepaald worden met behulp van verg. II.13 of verg. II.34.

II.3.1.8 Interpretatie van de autocorrelogrammen van debiet en temperatuur.

De autocorrelogrammen van de temperatuur (Fig. II.11 en II.15) hebben een cosinusvorm, met nul doorgangen bij $\tau = 89$ dagen en $\tau = 273$ dagen, met een minimum bij $\tau = 182-183$ dagen en een maximum bij $\tau = 0$ en $\tau = 364-365$ dagen. De verwachting, dat de watertemperatuur onderhevig is aan seizoensinvloeden, is hiermee duidelijk bevestigd.

De geringe afwijkingen van een perfecte cosinusvorm worden veroorzaakt door twee factoren:

- 1.-Onder invloed van meerdere factoren zullen er van dag tot dag afwijkingen voorkomen ten opzichte van het seizoenspatroon.
- 2.-De amplitude van de periode kan van jaar tot jaar verschillen. Uit het autocorrelogram blijkt dat deze effecten slechts een zeer kleine invloed hebben op de totale fluctuaties, en dat het seizoenseffect domineert.

Hoewel men bij het debiet evenals bij de temperatuur een seizoenspatroon zou verwachten (er zijn immers zomer- en winterdijken), wordt dit door het autocorrelogram in Fig. II.10 in het geheel niet en door Fig. II.14 slechts in zeer geringe mate bevestigd. In beide gevallen blijkt de correlatie bij $\tau = 364$ zeer klein te zijn in vergelijking met de autocorrelatie van de temperatuur. Dat een periodiciteit in de autocorrelogrammen van het debiet nauwelijks terug te vinden is, wordt daardoor veroorzaakt, dat hoge en lage waterstanden niet op regelmatige tijdstippen voorkomen. Zo kan in een jaar de hoogste waterstand in november worden bereikt en in een ander jaar in mei.

Hierdoor zal het debiet uitsluitend met behulp van een stochastisch model te beschrijven zijn, terwijl de temperatuur in hoofdzaak een deterministisch patroon volgt.

De parameters voor temperatuur en debiet worden gekwantificeerd in label II.9 en II.12.

II.3.2.* Interpretatie van de autocorrelogrammen van de dagelijkse meetwaarden.

II.3.2.1.* Vergelijking van de "chemische" en "fysische" variabelen.

Er blijkt een opvallend verschil te zijn tussen de autocorrelogrammen van de "fysische" variabelen, temperatuur en waterafvoer, en die van de "chemische" variabelen, de concentratie en hoeveelheid van ammonium, nitraat en nitriet. Dit verschil bestaat hierin, dat de autocorrelogrammen van de eerste categorie een vloeiend verloop hebben vanaf $\tau = 0$, terwijl de autocorrelaties van de tweede categorie, tussen $\tau = 0$ en 1 een relatief grote afname vertonen en pas vanaf $\tau = 1$ verder een vloeiend verloop hebben.

Zouden de autocorrelogrammen van de laatste categorie met een exponentiële functie (verg. II.9), en dus met een enkele tijdsconstante, beschreven worden, dan blijkt bij toetsing met behulp van verg. II.19, dat het waargenomen autocorrelogram afwijkt van de theoretische vorm, en dat derhalve een andere functie nodig is om het autocorrelogram te kunnen beschrijven. Het is wel mogelijk om een som van twee e-machten te gebruiken, en wel het speciale geval van verg. II.13, waarvoor een van beide tijdsconstanten klein is.

De dagelijkse meetwaarden van de concentraties en hoeveelheden ammonium, nitraat en nitriet blijken een resultante te zijn van twee delen. Een gedeelte, dat in het vervolg ruis zal worden genoemd, heeft een tijdsconstante die korter is dan het bemonsteringsinterval (1 dag). Het andere deel heeft een langzaam afnemende autocorrelatie en dus een grote tijdsconstante. Indien de meetmethode en de bemonsteringsmethode in de tijd niet aan systematische effecten onderhevig zijn, dan is het langzame deel te beschouwen als de werkelijke variatie in de concentratie of hoeveelheid.

Om de parameters van de modellen van analyse en proces te kunnen kwantificeren dienen zowel de snelle als langzame fluctuaties gekwantificeerd te worden.

II.3.2.2.* Kwantificering en verklaring van het ruisdeel.

Indien de twee delen, waaruit de reeks van waarnemingen bestaat, niet met elkaar gecorreleerd zijn, kan verg. II.15 gebruikt worden om de standaarddeviaties van beide delen te bepalen.

Door extrapoleren van het autocorrelogram naar $\tau = 0$ kan de waarde van $\sigma = s_x^2 / (s_x^2 + s_z^2)$ gevonden worden. Omdat ook de totale standaarddeviatie $s_y = \sqrt{s_x^2 + s_z^2}$ bekend is (tabel II.1 tot en met II.3), kunnen zowel s_x als s_z zonder moeite geschat worden. (De notatie s_x en s_z worden gebruikt in plaats van σ_x en σ_z , omdat het hier schattingen betreft van de werkelijke standaarddeviaties.)

De extrapolatie wordt uitgevoerd met lineaire regressie door een gering aantal punten van het autocorrelogram. Dit is noodzakelijk, omdat bij hoge τ -waarden de waargenomen autocorrelatie een onnauwkeurige schatting is van de werkelijke autocorrelatie (verg. II.19 en II.24). De resultaten van de lineaire regressie zijn in sommige gevallen sterk afhankelijk van het aantal punten. Daarom wordt de keuze van het aantal punten steeds gebaseerd op de minimale variantie in de afwijkingen tussen de punten van het autocorrelogram en de regressielijn. Bij de ammoniumconcentratie zijn voor de regressie 20 punten en bij de concentratie nitriet en nitraat 5 punten gebruikt. De resultaten van de extrapolatie en de schatting hieruit van s_x en s_z zijn weergegeven in tabel II.6.

TABEL II.6

Schatting van de waarde van $\alpha = \sigma_x^2 / \sigma_y^2$ voor de concentraties ammonium, nitraat en nitriet met behulp van extrapolatie van autocorrelogrammen naar $\tau = 0$ en met behulp van kruiscorrelatie. Uit de geschatte waarden van α en s_y kunnen de processtandaarddeviatie (s_x) en de analysestandaarddeviatie (s_z) geschat worden.

component	periode	met extrapolatie			met kruiscorrelatie		
		s_x	s_z		s_x	s_z	
ammonium	71/72	0.82	2.00	0.94	0.87	2.06	0.80
	72/73	0.89	1.74	0.61	0.92	1.77	0.52
	73/74	0.96	1.20	0.25	0.95	1.20	0.27
	74/75	0.93	0.88	0.24	0.93	0.88	0.24
	71/75	0.90	1.87	0.62	0.91	1.88	0.60
nitraat	71/72	0.78	5.20	2.76	0.89	5.55	1.95
	72/73	0.85	4.25	1.78	0.87	4.30	1.66
	73/74	0.79	1.83	0.95	0.80	1.85	0.92
	74/75	0.86	2.05	0.83	0.86	2.05	0.83
	71/75	0.86	4.65	1.88	0.91	4.78	1.50
nitriet	71/72	0.83	.139	.063			
	72/73	0.84	.126	.055			
	73/74	0.92	.167	.049			
	74/75	0.95	.154	.035			
	71/75	0.89	.149	.052			

Behalve met behulp van de extrapolatie in een autocorrelogram, is het ook mogelijk de α -waarden te schatten, als er twee parallele meetseries ter beschikking zijn (Par. II.1.5.3). In dit geval kan de α -waarde direct bepaald worden uit de kruiscorrelatie bij $\tau = 0$ (verg. II.34). Deze methode kon toegepast worden op de waarden van de concentratie en hoeveelheid ammonium en nitraat. De resultaten van deze methode zijn eveneens in Tabel II.6 opgenomen.

Met uitzondering van de periode 1971/1972 blijken de door extrapolatie en kruiscorrelatie gevonden α -waarden goed met elkaar overeen te stemmen. Voor de berekeningen in de hoofdstukken IV, V en VI zal steeds van de met extrapolatie bepaald resultaten gebruik gemaakt worden.

Zoals reeds herhaaldelijk is aangeduid is het waarschijnlijk, dat het ruisdeel veroorzaakt is door fouten in de waarneming, dat wil zeggen door fouten in zowel de analyse als de bemonstering. Deze hypothese wordt ondersteund, doordat er oorzaken aan te wijzen zijn, die tot een afname in s_2 geleid hebben.

Uit de wijze, waarop in de periode 1971 tot en met 1975 in het meetstation Rhein-Nord de bemonstering en analyse werden uitgevoerd, zijn een drietal oorzaken, die tot een dergelijke afname geleid kunnen hebben, terug te vinden, namelijk:

- 1.-De bepalingen van de concentratie van de ionen ammonium, nitraat en nitriet worden uitgevoerd volgens de Deutsche Einheitsverfahren (DE60) en zijn alle drie fotometrische methoden. In 1971 werden deze metingen uitgevoerd met een Hellige-komparator (HO60), waarmee bepalingen mogelijk waren afgerond op 0,25 mg/l voor ammonium, 1 mg/l voor nitraat en 0,1 mg/l voor nitriet. Vanaf begin 1972 werd gebruik gemaakt van een filterfotometer, waardoor de meetwaarden op resp. 0,01, 0,1 en 0,01 konden worden opgegeven.
- 2.-Een tweede oorzaak ligt in de conservatie van de monsters. Tot eind 1972 werden de monsters bewaard bij kamertemperatuur. Later werden de monsters in een koelkast bij een temperatuur van 4 °C bewaard.
- 3.-Een derde oorzaak ligt in het feit, dat gedurende de periode 1971/1972 een groot aantal verschillende personen belast waren met het uitvoeren van de analyses. Sedert begin 1973 worden de bepalingen door een zo klein mogelijke groep personen verricht, deze foutenbron gereduceerd kon worden.

Hoewel het niet meer mogelijk is om de grootte van deze effecten te kwantificeren, geven ze wel een mogelijke verklaring voor de gebleken verbetering van de totale analyseprocedure. De standaarddeviatie van de analyseprocedure is voor de concentratie ammonium en nitraat sinds 1973 op een constant niveau gebleven. Blijkbaar is voor de bepaling van de nitrietconcentratie nog geen stabilisatie in de analysefout bereikt.

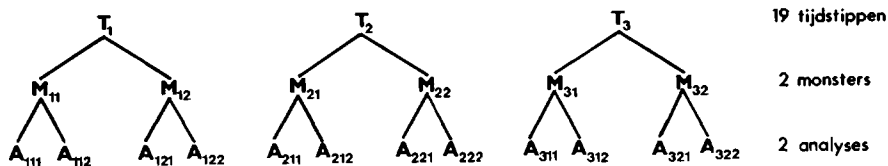
Voor de ammoniumconcentratie is nagegaan welke foutenbronnen in welke mate aan de totale waarnemingsfout bijdragen.

Hiertoe zijn twee variantieanalyses uitgevoerd, waarbij meerdere metingen per dag zijn gedaan. De resultaten hiervan zijn vergeleken met de voor 1973 tot en met 1975 gevonden waarden van s_2 , waarbij is aangenomen, dat deze waarden ook golden in de periode dat de experimenten werden verricht.

De meetseries zijn uitgevoerd in het laboratorium van de Wasserkontrollstation Rhein-Nord, zodat de situatie tijdens dit

experiment zoveel mogelijk met die van de vijfjaarlijkse meetseries vergelijkbaar is. De ammoniumconcentratie is bepaald volgens de Nessler-methode (DE60; SM65). Bij de eerste meetserie is de analyse methode zoveel mogelijk op dezelfde wijze (en deels ook door dezelfde persoon) uitgevoerd als de dagelijkse metingen in de periode 1973/1975. Het variantieanalyse-schema voor deze serie is weergegeven in Fig. II.16.a. Over een periode van 19 uur zijn elk uur twee monsters genomen, een in het station zelf en het andere direct uit de rivier. Van beide monsters zijn steeds in duplo de ammoniumconcentraties bepaald.

(a) drie niveau variantieanalyse



(b) twee niveau variantieanalyse



Figuur II.16: Variantieanalyse-schema's volgens (DA72) toegepast om het uur gemeten ammoniumconcentraties. De twee experimenten a en b zijn op verschillende dagen verricht in het laboratorium van de Wasserkontrollstation te Bimmen/Kleef.

De resultaten van dit eerste experiment zijn verwerkt naar het model van Davies en Goldsmith (DA/2) en staan in Tabel II.7.a. Uit deze variantieanalyse kon met een betrouwbaarheid van 95% worden vastgesteld, dat tenminste drie foutenbronnen hebben bijgedragen aan de totale standaarddeviatie van het experiment s_t :

- 1.-de fout in de analysemethode (Nesslerbepaling).
- 2.-de fout in de monstername.
- 3.-snelle fluctuaties in de waargenomen ammoniumconcentratie.

Het laatste effect kan veroorzaakt zijn, doordat de concentratie op de plaats, waar het monster genomen wordt, steeds afwijkt van de gemiddelde concentratie over de doorsnede van de rivier. Aan de totale analyse- of waarnemingsfout blijken dus zowel de meetprocedure (Nessler) als de bemonstering (werkwijze en positie) bij te dragen.

De totale standaarddeviatie s_t van het experiment bedraagt 0,27 mg/l, wat goed overeenkomt met de over de periode 1973/1975 door auto- en kruiscorrelatie gevonden waarde van 0.24 (Tabel II.6). Bij de tweede variantieanalyse, uitgevoerd volgens het schema van Fig. II.16.b, is over een periode van 24 uur elk uur een monster genomen, dat telkens in duplo is geanalyseerd.

TABEL 11.7

Resultaten van experimenten verricht in de Wasserkontrollstation Rhein-Nord te Bimmen om de m.b.v. auto- en kruiskorrelatie gevonden analysefout te verifiëren en bronnen op te sporen, die aan de analysefout bijdragen.

TABEL 11.7.a.

Variantieanalyse tabel voor een drie niveau variantieanalyse-schema (Fig. 11.16.a.).
De rekenmethode is naar Davies en Goldsmith (DA72).

	kwadraatsom	ν = aantal vrijheidsgraden	quotient	F_{berekend}	$F(\nu_1, \nu_2, 95\%)$	geschatte standaarddeviatie
tussen uren	3.963	18	0.220			$s_2 = 0.205$
binnen uren, tussen monsters	0.986	19	0.052	4.23	2.19	$s_1 = 0.139$
binnen monsters, tussen analyses	0.509	38	0.013	4.00	1.83	$s_0 = 0.116$
totaal	5.458	75	0.073			$s_t = 0.270$

TABEL 11.7.b.

Variantieanalyse tabel voor een twee niveau variantieanalyse-schema (Fig. 11.16.b.).

	kwadraatsom	ν = aantal vrijheidsgraden	quotient	F_{berekend}	$F(\nu_1, \nu_2, 95\%)$	geschatte standaarddeviatie
tussen uren	1.349	24	0.056			$s_1 = 0.167$
binnen uren, tussen analyses	0.012	25	0.0005	112.	1.96	$s_0 = 0.022$
totaal	1.361	49	0.028			$s_t = 0.167$

Voordat aan dit experiment werd begonnen, zijn met behulp van een ruggednesstest (Y075) de grootste foutenbronnen opgespoord en, indien mogelijk, gereduceerd. Dit leidde tot de volgende veranderingen ten opzichte van de eerste experimenten serie:

-.De oplossingen met de gebruikte reagentia werden in plaats van met maatpipetten met dispensers toegevoegd. -.Na elke toevoeging werd niet meer geschud maar gedurende een constante tijd met een magnetische roerder geroerd. -.De monsters werden zoveel mogelijk bij constante temperatuur geanalyseerd. -.Bij het uitvoeren van de procedure werd een strak tijdschema gebruikt. (Na toevoeging van Nessler's reagens 10 minuten \pm 10 seconden laten staan). De resultaten van deze variantie analyse staan in Tabel II.7.b. Door de veranderingen in de gebruikte analyseprocedure is de analysefout met ongeveer een factor 5 afgenomen. De totale standaarddeviatie s_t blijkt ten opzichte van het eerste experiment echter maar weinig te zijn afgenomen, hetgeen ook te verwachten is, omdat maar aan een van de drie foutenbronnen verbeteringen zijn aangebracht. Om een zinvolle verbetering in de waarnemingsfout te kunnen bereiken dienen alle drie de foutenbronnen aangepakt te worden.

Met deze series experimenten is de hypothese, dat het ruisdeel veroorzaakt is door fouten in de waarneming, die bestaat uit de analyse en de bemonstering, bevestigd. Bovendien komt de met de variantie analyse gevonden totale standaarddeviatie goed met de via auto- en kruiscorrelatie bepaalde waarde van s_z overeen. Dezelfde berekeningen, die gebruikt zijn voor de kwantificering van α , s_x en s_z in de waargenomen concentraties, zijn eveneens gebruikt voor de hoeveelheden ammonium, nitraat en nitriet. De resultaten hiervoor zijn weergegeven in Tabel II.8. Hierbij dient te worden opgemerkt dat de fout in de waargenomen hoeveelheden, niet een echte bepalingfout is maar een product van de bepalingfout in een concentratie met een debietwaarde.

TABEL II.8

Schatting van de waarde van $\alpha = \sigma_x^2 / \sigma_y^2$ voor de hoeveelheden ammonium, nitraat en nitriet met behulp van extrapolatie van autocorrelogrammen naar $\tau = 0$ en met behulp van kruiskorrelatie. De schattingen van de processtandaarddeviatie (s_x) en analysefout (s_z) zijn weergegeven. (Periode 1971/1975).

variabele	m.b.v. extrapolatie			m.b.v. kruiskorrelatie		
	α	s_x	s_z	α	s_x	s_z
<i>ammonium</i>	0.85	2.10	0.88	0.83	2.07	0.94
<i>nitraat</i>	0.96	11.77	2.40	0.95	11.71	2.69
<i>nitriet</i>	0.87	0.249	0.096			

Voor de dagelijkse temperatuur en debiet waarden blijken de autocorrelogrammen wel vloeiend te verlopen. Dit wil zeggen dat de waarnemingsfout, die hierbij natuurlijk ook aanwezig is, zo klein is, dat dit niet in het autocorrelogram terug te vinden is.

In deze paragraaf is alleen het eerste stuk, van $\tau = 0$ tot $\tau = 1$, geïnterpreteerd. Het is gebleken, dat in sommige gevallen de autocorrelatiemethode gebruikt kan worden om twee signalen met sterk verschillende tijdsconstante te onderscheiden en hun standaarddeviaties te kwantificeren. In dit geval blijken de tijdseries opgebouwd te zijn uit een langzaam fluctuerend deel, dat uit de werkelijke procesfluctuaties bestaat, en een snel fluctuerend deel, met een zeer kleine tijdsconstante dat door waarnemingsfouten is veroorzaakt.

II.3.2.3.* Interpretatie van het autocorrelogram voor $\tau > 0$.

Nu het niet vloeiende verloop in de autocorrelogrammen van de "chemische" variabelen bij $\tau = 0$ met waarnemingsfouten te verklaren is, kan overgegaan worden tot de interpretatie van de rest van het autocorrelogram, wat beschouwd wordt als een weerspiegeling van de werkelijke procesfluctuaties.

In de eerste plaats zullen verg. II.16. en II.17. gebruikt worden om de amplitude en lengte van periodiciteiten en de hellingen van trends, die gedurende de observatieperiode in de tijdseries zijn voorgekomen, te bepalen.

Bij variabelen met grote tijdsconstanten kunnen ogenschijnlijk in een beperkte periode een periodiciteit of een trend aanwezig zijn. Daarom dient nagegaan te worden of deze effecten inderdaad deterministisch zijn. Is dit het geval, dan zullen de waargenomen periodiciteit of trend ook buiten de observatieperiode voorkomen. Is de aanwezigheid van deterministische patronen niet te bewijzen, dan kan de procesvariabele met een stochastisch model worden beschreven. Of waargenomen periodiciteiten of trends inderdaad een deterministisch deel van een variabele vormen, kan nagegaan worden door uit het autocorrelogram een overheersende tijdsconstante T_x te bepalen, en met verg. II.24 na te gaan of de afwijkingen ten opzichte van de exponentiele vorm buiten het 95%-betrouwbaarheidsgebied liggen, wat gegeven wordt door: $2 \cdot \sigma[\phi_{xx}(\tau)]$. Bovendien zullen verg. II.21, II.22 en II.24 gebruikt worden om na te gaan met welke nauwkeurigheid de verwachtingswaarde μ_x , de standaarddeviatie σ_x , en de tijdsconstante T_x geschat kunnen worden uit een beperkte realisatie.

Met de schattingen van deze drie parameters zal dan in de volgende hoofdstukken bepaald worden hoe goed een procesvariabele met deze parameters te bewaken is.

II.3.2.3.1.* Beschrijving van het verloop in de observatieperiode.

Bij de interpretatie van de autocorrelogrammen wordt ervan uitgegaan dat de procesvariabelen samengesteld kunnen zijn uit

drie delen:

- 1.-Een stochastisch deel met een standaarddeviatie s_e en een tijdsconstante T_e .
- 2.-Een periodiciteit, meestal veroorzaakt door seizoensinvloeden, te beschrijven met: $f_t = A_p \sin(2\pi t/L + B_p)$
- 3.-Een trend met helling C_t . Deze kan veroorzaakt worden door een mogelijke toename of afname in de concentraties of hoeveelheden.

Op grond van de waargenomen autocorrelogrammen zijn er geen andere effecten te verwachten.

Een procesvariabele, die uit deze drie componenten is samengesteld, zal het volgende autocorrelogram geven:

$$\phi_{xx}(\tau) = \frac{s_e^2}{s_y^2} e^{-|\tau|/T_e} + \frac{A_p^2}{2s_y^2} \cos(2\pi\tau/L) + \frac{C_t^2 N^2}{12s_y^2}$$

verq. II.35.

Deze vergelijking biedt de mogelijkheid om rechtstreeks uit een autocorrelogram een schatting te maken van parameters van een trend of periodiciteit (zie Par. II.3.3).

TABEL II.9

Resultaten van curvefitting met modelvergelijking II.35 toegepast op over een periode van vijf jaar opgenomen autocorrelogrammen.

Variabele	s_e	T_e	A_p	L_p	C_t
NH_4^+ concentratie	1.48 mg/l	68 dagen	1.06 mg/l	361 dagen	-0.0017 mg/l.dag
NH_4^+ hoeveelheid	1.61 kg/s	46 dagen	1.77 kg/s	376 dagen	-0.0011 kg/s.dag
NO_3^- concentratie	3.98 mg/l	37 dagen			-0.0046 mg/l.dag
NO_3^- hoeveelheid	10.94 kg/s	26 dagen	6.01 kg/s	385 dagen	-0.0019 kg/s.dag
NO_2^- concentratie	0.126 mg/l	22 dagen	0.113 mg/l	370 dagen	
NO_2^- hoeveelheid	0.182 kg/s	15 dagen	0.196 kg/s	330 dagen	+0.0002 kg/s.dag
Debiet	763. m ³ /s	27 dagen			+0.546 m ³ /s.dag
Graden	1.67 °C		7.94 °C	365 dagen	+0.0004 °C/dag

Deze parameters zijn nauwkeuriger te schatten als op een opgenomen autocorrelogram een curvefit-procedure wordt toegepast met het model van verg. II.35. De methode, die in dit onderzoek is gebruikt, is de gedempte iteratieve kleinste kwadraten procedure (ME65).

Als criterium voor de fit-procedure wordt de waarde van de residue variantie gebruikt (BE69):

$$s_{\text{fit}}^2 = \frac{i_{\text{max}}}{i_{\text{max}} - m - 1} \sum_{i=1}^{i_{\text{max}}} \{\phi_i - \Phi_i\}^2$$

verg. II.36.

Hierin is s_{fit}^2 de residuevariantie, i_{max} het aantal punten van het autocorrelogram, m het aantal bij de fit gebruikte parameters, ϕ_i de waargenomen autocorrelatiewaarde en Φ_i de gefitte autocorrelatiewaarde.

Indien een variabele niet uit alle drie componenten is samengesteld, zal de fit procedure met minder dan de drie mogelijke termen van verg. II.35 een residue variantie geven die niet significant hoger is dan voor het volledige model. Op deze wijze kan het eenvoudigste model gevonden worden, waarmee de variabele gedurende de observatieperiode beschreven kan worden.

De parameters van de wel significant aanwezige componenten en de residue varianties zijn weergegeven in Tabel II.9.

De concentratie en hoeveelheid ammonium blijken beide een periodiciteit en een afnemende trend te bevatten. De concentratie nitraat blijkt geen periodiciteit te bevatten, maar een sterk afnemende trend. De hoeveelheid nitraat daarentegen bevat zowel een afnemende trend als een periodiciteit. De concentratie nitriet blijkt wel een periodiciteit maar geen trend te bevatten, terwijl de hoeveelheid nitriet zowel een toenemende trend als een periodiciteit bevat. Het debiet bevat geen periodiciteit maar een sterk toenemende trend. Het verloop van de watertemperatuur wordt gedomineerd door een periodiciteit. Een trend en een stochastisch deel zijn slechts in geringe mate aanwezig.

Men dient zich te realiseren, dat de gevonden parameters voor trend en/of periodiciteit alleen maar gelden voor de waarnemingsperiode en dat er geen enkele zekerheid over bestaat of deze parameters ook in de toekomst zullen gelden.

II.3.2.3.2.: Schatting van tijdsconstanten uit autocorrelogrammen.

Dat alle variabelen niet volledig door een trend en periodiciteit gekarakteriseerd kunnen worden, maar nog een groot gedeelte uit statistisch te beschrijven variaties bestaat, komt doordat zeer veel factoren de concentraties en hoeveelheden van chemische componenten in een rivier beïnvloeden. Het is praktisch onmogelijk om een model op te stellen, waarin al deze factoren verwerkt zijn, omdat niet a priori bekend is welke factoren van belang zijn en omdat het twijfelachtig is of de benodigde

gegevens wel beschikbaar zijn. Daarom is gekozen voor een stochastisch model om het verloop van een variabele in de verre of nabije toekomst te beschrijven.

Het eenvoudigste model voor een stochastische variabele is een lineaire differentiaal- of differentievergelijking van de eerste orde (Par. III.2). Een dergelijke variabele heeft een autocorrelatiefunctie die met een e-macht te beschrijven is (verg. II.9).

In dit hoofdstuk is echter al aangetoond, dat de autocorrelogrammen van de "chemische" variabele niet aan deze vorm voldoen, maar beschreven moeten worden als een som van twee e-machten, waarvan de ene een zeer kleine tijdsconstante heeft.

Om in dit geval de tijdsconstante van de procesvariabele te kunnen bepalen is het noodzakelijk verg. II.13 te gebruiken.

De waarde van α is reeds bepaald met behulp van auto- en kruiscorrelatie (Tabel II.6). De tijdsconstante T_x kan nu bepaald worden, door toepassen van een curve fit programma op de punten van het autocorrelogram voor $\tau > 0$, waarbij het volgende model gebruikt wordt:

$$\begin{aligned} \varphi_{xx}(\tau=0) &= 1 \\ \varphi_{xx}(\tau \neq 0) &= \alpha \cdot e^{-|\tau|/T_x} \end{aligned}$$

verg. II.37.

In het algemeen kan een curve fit procedure goed gebruikt worden, als de fouten in alle voor de fit gebruikte punten gelijk zijn. Voor autocorrelogrammen is aan deze voorwaarde echter niet voldaan (verg. II.18). In de fit procedure kan met de veranderende fout rekening gehouden door middel van een gewichtsfactor:

$$w_i = 1/\sigma^2\{\phi_{xx}(i)\}$$

verg. II.38.

Hierbij wordt $\sigma(\phi_{xx}(i))$ gegeven door verg. II.19, indien de waarnemingsfout niet significant aantoonbaar is, en verg. II.24, indien de waarnemingen met fouten zijn behept.

De beste schatting van de tijdsconstante T_x wordt dan gevonden door minimalisering van (WE65; BE69; KI70):

$$s_{fit}^2 = \frac{i_{max}}{i_{max}-2} \sum_{i=1}^{i_{max}} w_i \{\phi_i - \phi_i\}^2$$

verg. II.39.

De procedure is opgebouwd (Fig. II.17), uit een aantal iteraties, waarin telkens de beste waarde van T_x wordt geschat, daarna de nieuwe waarden van $w(i)$ worden bepaald en vervolgens weer een nieuwe T_x waarde wordt berekend. De fit procedure wordt gestopt als de waarde van s_{fit}^2 bij een nieuwe iteratie niet meer dan 0.1% verandert. Op deze wijze zijn de tijdsconstante van alle variabelen, (met uitzondering van de temperatuur) bepaald. De resultaten zijn verzameld in Tabel II.10.

De uit het autocorrelogram verkregen waarde van T_x , is de meest waarschijnlijke tijdsconstante van het proces. Omdat echter T_x uit een beperkte realisatie is bepaald, kan de werkelijke tijdsconstante toch van de gevonden waarde afwijken.

TABEL II.10

Geschatte waarden van de tijdconstante T_x (in dagen) en de betrouwbaarheidsgrenzen (95%) in de schatting. De waarden van T_x zijn geschat uit over vijf jaar bepaalde autocorrelogrammen van dagelijkse meetwaarden.

variabele	waargenomen	ondergrens	bovgrens
NH_4^+ concentratie	104	50	>400
NH_4^+ hoeveelheid	52	30	>400
NO_3^- concentratie	90	40	>400
NO_3^- hoeveelheid	29	20	60
NO_2^- concentratie	29	20	60
NO_2^- hoeveelheid	36	20	90
Debiet	37	20	90
Temperatuur	niet bepaald		

De in Tabel II.10 aangegeven boven- en ondergrenzen in de tijdconstante zijn bepaald door na te gaan bij welke τ -waarden de bovengrens en de ondergrens van het met verq. II.24. berekende betrouwbaarheidsinterval om de exponentiele autocorrelatiefunctie gelijk wordt aan 0.37. De grote verschillen tussen de boven- en ondergrens in de schatting van de tijdconstante zijn te verklaren uit de in verhouding tot de tijdconstante korte realisatietijd. Voor de concentratie ammonium is die bijvoorbeeld slechts 18 keer de tijdconstante. De grote verschillen in de tijdconstante T_x veroorzaken voor kleine waarden van τ maar geringe verschillen in de autocorrelatiefunctie. Voor $\tau = 1$ is de waarde $\phi_{xx}(1)$ gelijk aan 0.99 bij een tijdconstante van 104 dagen en 0.98 bij een tijdconstante van 40 dagen.

De fout in de waarden van de autocorrelatiefunctie kan ook gebruikt worden om te toetsen of de waargenomen punten significant afwijken van de exponentiele vorm.

Voor het autocorrelogram van de concentratie ammonium blijkt geen significante (voor 95%) afwijking van een exponentiele vorm aangetoond te kunnen worden. Dit blijkt wel het geval te zijn bij het autocorrelogram van de hoeveelheid ammonium (Fig. II.7.b). In het gebied tussen $\tau = 353$ en $\tau = 397$ blijkt het waargenomen autocorrelogram significant af te wijken van de exponentiele functie met tijdconstante van 50 dagen. Dit zou kunnen wijzen op de aanwezigheid van een seizoenspatroon in de hoeveelheid ammonium. De autocorrelogrammen, berekend uit de tweejaarlijkse perioden, (Fig. II.6.b) blijken allen een gelijkvormig patroon (cosinus) te vertonen. Dit in tegenstelling tot de tweejaarlijkse autocorrelogrammen van de ammoniumconcentratie (Fig. 6.a).

De autocorrelatie van de nitraatconcentratie neemt niet af tot nul, maar blijft bij een constante waarde van ongeveer 0,25

hangen. Dit zou er op kunnen duiden, dat deze variabele een trend bevat. Geen enkel punt wijkt echter significant af van de exponentiele functie met $T_x = 90$ dagen. Het autocorrelogram van de hoeveelheid nitraat blijkt niet significant van een exponentiele vorm af te wijken.

Van de autocorrelaties van de nitrietconcentratie en hoeveelheid blijkt alleen de hoeveelheid een van een exponentiele functie afwijkend autocorrelogram te hebben. De autocorrelatie van de nitrietconcentratie wijkt weliswaar af van de exponentiele vorm, maar deze afwijking is niet significant.

Omdat de tijdsconstanten slechts met een grote onnauwkeurigheid bekend zijn, is het zinvol de verkregen resultaten te vergelijken met de tweewekelijkse metingen die zich over een langere periode uitstrekken.

II.3.3.: Interpretatie van de autocorrelogrammen van de tweewekelijkse metingen.

De tweewekelijkse meetwaarden zijn opgenomen over een periode van negen jaar van 1966 tot en met 1974 (Fig. II.2 t/m II.5).

Doordat deze meetseries zich over een langere meetperiode uitstrekken dan de dagelijkse meetwaarden, zouden de schattingen van de tijdsconstanten in dit geval nauwkeuriger moeten zijn. Omdat de meetfrequentie echter kleiner is, namelijk gemiddeld een meting per 14 dagen, is het onmogelijk om na te gaan, hoe groot de standaarddeviatie van de procesvariabele en hoe groot de standaarddeviatie in de waarnemingsfout is. Om deze laatste reden is het niet zinvol de tijdsconstante met een fit procedure te bepalen. De tijdsconstanten worden geschat door in het autocorrelogram, die T-Waarde op te zoeken, waarvoor $\phi_{yy}(T) = 0.37$. De betrouwbaarheidsintervallen in de schatting van de tijdsconstante zijn op dezelfde wijze bepaald als bij de dagelijkse meetwaarden. De resultaten zijn weergegeven in tabel II.11.

TABEL II.11

Geschatte waarden van de tijdsconstante T_x (in dagen) en de betrouwbaarheidsgrenzen (95%) in de schatting.

De waarden van T_x zijn geschat uit over negen jaar bepaalde autocorrelogrammen van tweewekelijkse meetwaarden.

variabele	waargenomen	ondergrens	bovengrens
NH_4^+ concentratie	84	60	300
NH_4^+ hoeveelheid	56	40	130
NO_3^- concentratie	56	40	140
NO_3^- hoeveelheid	42	30	84
Debiet	42	30	84
Temperatuur	niet bepaald		

TABEL 11.12

Vergelijking van gemiddelde waarden, standaarddeviaties en autocorrelaties voor $\tau = 14, 28, 42$ etc bepaald uit dagelijkse en tweewekelijkse meetwaarden.

(I: Schattingen over de periode 1971/1975; II en III: resp. boven- en ondergrenzen in deze schattingen; IV: schattingen over de periode 1966/1974)

	CONCENTRATIE NH_4^+				HOEEVEELHEID NH_4^+			
	I	II	III	IV	I	II	III	IV
\bar{y}	3.07	4.36	1.78	2.29	4.92	6.00	3.84	4.46
s_y	1.97	2.55	1.12	1.29	2.29	2.78	1.66	1.59
$\phi(14)$	0.76	0.85	0.67	0.78	0.60	0.70	0.50	0.68
$\phi(28)$	0.64	0.79	0.49	0.64	0.54	0.70	0.38	0.63
$\phi(42)$	0.56	0.76	0.36	0.57	0.48	0.68	0.28	0.51
$\phi(56)$	0.52	0.76	0.28	0.52	0.44	0.67	0.21	0.41
$\phi(70)$	0.45	0.73	0.17	0.43	0.32	0.57	0.07	0.21
$\phi(84)$	0.42	0.73	0.11	0.35	0.25	0.52	-0.02	0.12
$\phi(98)$	0.36	0.69	0.03	0.27	0.12	0.40	-0.16	-0.04

	CONCENTRATIE NO_3^-				HOEEVEELHEID NO_3^-			
	I	II	III	IV	I	II	III	IV
\bar{y}	13.43	16.50	10.36	11.16	24.22	28.47	19.97	26.56
s_y	5.02	6.41	3.06	2.05	12.01	13.99	9.63	15.55
$\phi(14)$	0.70	0.79	0.61	0.64	0.56	0.68	0.44	0.61
$\phi(28)$	0.57	0.72	0.42	0.53	0.39	0.58	0.20	0.40
$\phi(42)$	0.48	0.68	0.28	0.46	0.27	0.49	0.05	0.35
$\phi(56)$	0.41	0.66	0.16	0.34	0.25	0.48	0.02	0.27
$\phi(70)$	0.37	0.65	0.09	0.25	0.14	0.38	-0.10	0.17
$\phi(84)$	0.31	0.62	0.00	0.08	0.08	0.33	-0.17	0.12
$\phi(98)$	0.26	0.59	-0.17	-0.01	0.02	0.27	-0.23	0.07

	DEBIET				TEMPERATUUR			
	I	II	III	IV	I	II	III	IV
\bar{y}	1867.	2191.	1542.	2360.	12.71			12.54
s_y	815.	965.	630.	1235.	5.86			6.14
$\phi(14)$	0.60	0.72	0.48	0.61	0.92			0.92
$\phi(28)$	0.44	0.63	0.25	0.41	0.82			0.82
$\phi(42)$	0.35	0.58	0.12	0.38	0.68			0.68
$\phi(56)$	0.32	0.58	0.06	0.29	0.51			0.52
$\phi(70)$	0.20	0.47	-0.07	0.23	0.30			0.32
$\phi(84)$	0.16	0.44	-0.12	0.18	0.08			0.11
$\phi(98)$	0.16	0.45	-0.13	0.15	-0.14			-0.12

Het is duidelijk, dat de tijdsconstanten van de overeenkomstige variabelen voor beide meetseries (zie ook Tabel II.10) steeds dezelfde orde van grootte hebben. Een uitzondering moet wellicht gemaakt worden voor de tijdsconstante van de nitraatconcentratie, die voor de dagelijkse meetserie twee maal zo groot is als voor de tweewekelijkse meetwaarden. Dit grote verschil is waarschijnlijk daaraan te wijten, dat in de dagelijkse meetwaarden over de periode 1971/1975 een (afnemende) trend in de nitraatconcentratie was waar te nemen.

In Tabel II.12 worden de gemiddelde waarden, standaarddeviaties en een aantal waarden van autocorrelogrammen van de overeenkomstige meetseries met elkaar vergeleken. De betrouwbaarheidsintervallen in de over de periode 1971/1975 bepaalde waarden zijn berekend volgens verg. II.21, II.22 en II.24.

Voor de temperatuur zijn geen betrouwbaarheidsintervallen berekend, omdat deze variabele een deterministisch patroon, namelijk een periodiciteit, bevat. De waarden voor beide perioden komen goed met elkaar overeen.

Voor de concentratie en hoeveelheid ammonium blijken zowel het gemiddelde en de standaarddeviatie als de waarden van de autocorrelogrammen goed met elkaar overeen te stemmen.

Bij de concentratie en hoeveelheid nitraat blijken de standaarddeviaties van beide perioden wel te verschillen.

Ook blijkt, dat de waarden van de autocorrelatie voor de dagelijkse metingen van de nitraatconcentratie steeds hoger zijn dan die voor de tweewekelijkse meetwaarden.

Deze beide effecten lijken in hoofdzaak verklaard te kunnen worden, doordat bij de dagelijkse meetwaarden, in tegenstelling tot de tweewekelijkse metingen de gemiddelde waarde in de periode 1971/1972 veel hoger is dan in de periode 1973/1975.

Bij het debiet blijkt wel een verschil gevonden te worden tussen de gemiddelden en standaarddeviatie van beide perioden, maar niet tussen de autocorrelaties. Dit kan veroorzaakt worden door het feit dat de debiet waarden niet normaal verdeeld zijn, maar een zeer scheve verdeling hebben. Dit beïnvloedt de nauwkeurigheid in de schatting van het gemiddelde en de standaarddeviatie, maar niet van het autocorrelogram (BA46).

De autocorrelogrammen van Fig. II.12 t/m II.15 kunnen ook informatie verschaffen over het verloop van de variabelen gedurende de waarnemingsperiode van negen jaar. Hiervoor kan weer gebruik gemaakt worden van verg II.35.

In dit geval wordt niet gebruik gemaakt van een fit procedure, maar van een minder bewerkelijke methode. Indien de periodiciteit L, een jaar is, dan geldt:

$$\phi_{xx}(\tau = \frac{1}{2}L) \approx \frac{C_t^2 N^2}{12s_y^2} - \frac{A_p^2}{2s_y^2}$$

$$\phi_{xx}(\tau = L) \approx \frac{C_t^2 N^2}{12s_y^2} + \frac{A_p^2}{2s_y^2}$$

Bij bekende waarde van σ_y zijn de amplitude A_p van de periode en de helling C_t van de trend te bepalen volgens:

$$A_p \approx s_y \cdot \sqrt{\phi_{xx}(\tau=L) - \phi_{xx}(\tau=\frac{1}{2}L)}$$

$$C_t \approx \frac{s_y}{N} \cdot \sqrt{\{\phi_{xx}(\tau=L) + \phi_{xx}(\tau=\frac{1}{2}L)\} \cdot 6}$$

verg. II.40.

Op deze wijze is het niet mogelijk de tijdsconstante I_e van het stochastisch gedeelte te bepalen en evenmin is het mogelijk tussen σ_e en σ_z te onderscheiden. Daarom wordt alleen de reststandaardafwijking gegeven, die niet met de periodiciteit of trend verklaard kan worden. De resultaten zijn weergegeven in Tabel II.13.

TABEL II.13

Schatting van de parameters van vergelijking II.35 met de methode van paragraaf II.3.3 (verg. II.40) uit de autocorrelogrammen van de tweewekelijkse meetwaarden.

variabele	s_e	A_p	L_p	C_t
NH_4^+ concentratie	0.89 mg/l	0.94 mg/l	364 dagen	+0.0007 mg/l.dag
NH_4^+ hoeveelheid	0.93 kg/s	1.72 kg/s	364 dagen	+0.0005 kg/s.dag
NO_3^- concentratie	1.62 mg/l	1.52 mg/l	364 dagen	+0.0007 mg/l.dag
NO_3^- hoeveelheid	13.27 kg/s	9.26 kg/s	364 dagen	-0.0051 kg/s.dag
Debiet	1056. m ³ /s	581. m ³ /s	364 dagen	-0.535 m ³ /s.dag
Temperatuur	1.29 °C	8.43 °C	364 dagen	+0.0007 °C/dag

Bij vergelijking van de resultaten met Tabel II.9 valt op dat de amplitude in de temperatuur fluctuaties praktisch gelijk is (7,9 °C tegen 8,4 °C).

Alle variabelen blijken ook steeds een seizoen effect te bevatten. De amplituden verschillen in de meeste gevallen echter aanzienlijk van de waarden in Tabel II.9. Alleen voor de hoeveelheid ammoniak blijkt er een goede overeenkomst (1,77 kg/s tegen 1,72 kg/s), en in iets mindere mate bij de concentratie ammoniak (1,09 mg/l tegen 0.94 mg/l), te bestaan.

Ook blijken alle variabelen een trend te bevatten. In de meeste gevallen is deze echter tegengesteld aan de trend gevonden bij de dagelijkse metingen. Alleen voor de hoeveelheid nitraat is de trend in beide gevallen negatief. Dit wijst er op, dat de trend

niet als een deterministisch deel mag worden gezien maar als een toevallig effect, dat bij grote tijdsconstanten kan optreden. Op dezelfde wijze kunnen de grote verschillen in amplitudes van seizoenseffecten verklaard worden.

Indien met behulp van verg. II.24 getoetst wordt of de waargenomen autocorrelogrammen afwijken van de exponentiele vorm met de tijdsconstante van Tabel II.11, dan blijken alle autocorrelogrammen significant van deze vorm af te wijken in het gebied τ tussen 300 en 400 dagen. Het is duidelijk dat bij een langere observatieperiode deterministische patronen duidelijker in een autocorrelogram te voorschijn komen.

Ondanks het feit, dat in de in dit hoofdstuk onderzochte variabele bij een observatie over een periode van negen jaar, significante afwijkingen van een exponentiele autocorrelatie functie vertonen, zullen deze variabelen toch steeds met een eerste orde model beschreven worden. Hiervoor zijn de volgende redenen aan te voeren:

- Het is de eenvoudigste manier om een stochastisch proces met een eerste orde model te beschrijven. Voor een meer geavanceerd model zijn meer parameters nodig, zodat meer informatie vereist is om ze met voldoende nauwkeurigheid te kunnen kwantificeren.
- De in de praktijk voorkomende meetfrequenties, zijn niet zodanig groot, dat over een aftasttijd de waargenomen autocorrelatiefunctie afwijkt van de exponentiele vorm.
- Als met een deterministisch gedeelte rekening gehouden wordt, zal de nauwkeurigheid of betrouwbaarheid van bewaking toenemen. Door de procesvariabele met een stochastisch model te beschrijven, zal steeds een pessimistische schatting van nauwkeurigheid of betrouwbaarheid gemaakt worden.

II.4. Berekening en interpretatie van kruiscorrelaties.

De acht beschikbare variabelen, zijn met elkaar gekruiscorreleerd volgens verg. II.28.

Voor de dagelijkse metingen zijn de kruiscorrelaties over twee perioden uitgerekend. Behalve de totale observatieperiode van 1971/1975 (Tabel II.14.a) is ook de periode 1973/1975 (Tabel II.14.b) bestudeerd. Dit is gebeurd, omdat in de periode 1971/1972 de waarnemingsfout en ook de gemiddelde waarde aanzienlijk groter zijn dan in 1973/1975. Deze effecten kunnen van invloed zijn op de kruiscorrelatie.

De tweewekelijks gemeten procesvariabelen (zonder de concentratie en hoeveelheid nitriet) zijn alleen over de totale periode 1966/1974 gecorreleerd (Tabel II.15).

De belangrijkste waarden van de waargenomen kruiscorrelaties zijn in een matrixvorm in Tabel II.14 en 15 weergegeven. In het gedeelte rechtsboven staan de waarden van de kruiscorrelaties en de significantieniveaus bij $\tau = 0$ voor alle mogelijke combinaties van variabelen. In een aantal gevallen blijkt het maximum of minimum van de kruiscorrelatie niet bij $\tau = 0$ te liggen. In dit geval wordt, indien de kruiscorrelatie significant is, in het

deel van de matrix linksonder aangegeven wat de waarde van het maximum of minimum en wat het significantieniveau is en bij welke τ -waarde de extreme waarde bereikt wordt. Het significantieniveau wordt bepaald door de verhouding $\phi_{yy'}/\sigma(\phi_{yy'})$. Deze waarde is voor elke kruiscorrelatie in Tabel II.14 en II.15 weergegeven. Is de getalwaarde van deze verhouding groter dan twee, dan kan met 95% betrouwbaarheid gezegd worden, dat er correlatie tussen twee variabelen bestaat.

TABEL II.14.a

Resultaten van de kruiscorrelaties berekend over de periode 1971/1975 uit de dagelijkse meetwaarden.

Toelichting: De resultaten zijn weergegeven in matrixvorm.

Het element uit de i° rij en j° kolom met $i < j$ bevat de waarde van het kruiscorrelogram voor $\tau = 0$ en het significantie niveau gegeven door de ratio $\phi_{yy'}(\tau)/\sigma(\phi_{yy'}(\tau))$

Het element uit de i° rij en j° kolom met $i > j$ bevat de maximale waarde van de kruiscorrelatie, het significantie niveau en de τ -waarbij dit maximum bereikt wordt. Deze waarden zijn alleen getabelleerd voor zover ze significant zijn.

De kruiscorrelatie wordt als significant beschouwd als het significantie niveau groter of gelijk is aan 2.

	$C-NH_4^+$	$H-NH_4^+$	$C-NO_3^-$	$H-NO_3^-$	$C-NO_2^-$	$H-NO_2^-$	Debiet	Temp.
$C-NH_4^+$	1.00	0.69 3.5	0.37 1.6	-0.21 1.3	0.16 1.0	-0.43 2.5	-0.51 2.9	-0.40 1.9
$H-NH_4^+$		1.00	0.30 1.6	0.32 2.2	-0.20 1.4	-0.18 1.2	0.16 1.0	-0.59 3.3
$C-NO_3^-$			1.00	0.52 3.4	0.03 0.2	-0.15 0.9	-0.21 1.2	-0.30 1.5
$H-NO_3^-$		0.33 2.3 -2		1.00	-0.37 2.9	0.26 2.1	0.68 5.1	-0.30 2.0
$C-NO_2^-$				-0.39 3.0 +2	1.00	0.55 4.1	-0.50 3.7	0.45 3.0
$H-NO_2^-$	-0.47 2.6 -11	-0.36 2.2 -45				1.00	0.37 2.6	0.41 2.6
Debiet	-0.53 3.1 -3				-0.51 3.8 -2	0.38 2.7 +2	1.00	-0.14 0.8
Temp.	-0.43 2.0 +16	-0.59 3.3 +3		-0.33 2.2 -25		0.48 2.8 +40		1.00

TABEL 11.14.b

Resultaten van de kruiscorrelaties berekend over de periode 1973/1975 uit de dagelijkse meetwaarden.
(Toelichting: zie Tabel 11.14.a).

	$C-NH_4^+$	$H-NH_4^+$	$C-NO_3^-$	$H-NO_3^-$	$C-NO_2^-$	$H-NO_2^-$	Debiet	Temp.
$C-NH_4^+$	1.00	0.64 2.5	0.02 0.1	-0.27 1.3	0.20 1.0	-0.26 1.2	-0.37 1.7	-0.47 1.7
$H-NH_4^+$		1.00	0.18 0.7	0.45 2.4	-0.28 1.5	-0.05 0.3	0.41 2.1	-0.68 2.9
$C-NO_3^-$			1.00	0.51 2.5	-0.16 0.8	-0.08 0.4	0.10 0.5	-0.56 2.1
$H-NO_3^-$		0.46 2.5 +1		1.00	-0.55 3.4	0.21 1.2	0.89 5.2	-0.45 2.3
$C-NO_2^-$				-0.57 3.4 +3	1.00	0.56 3.3	-0.58 3.4	0.45 2.3
$H-NO_2^-$						1.00	0.28 1.6	0.33 1.5
Debiet					0.59 3.4 -2		1.00	-0.25 1.2
Temp.		-0.68 2.9 +2		-0.50 2.6 -20	0.45 2.3 -1			1.00

De volgende combinaties blijken steeds significante correlaties te geven:

concentratie ammonium - hoeveelheid ammonium
 hoeveelheid ammonium - hoeveelheid nitraat
 hoeveelheid ammonium - temperatuur
 concentratie nitraat - hoeveelheid nitraat
 hoeveelheid nitraat - concentratie nitriet
 hoeveelheid nitraat - debiet
 hoeveelheid nitraat - temperatuur
 concentratie nitriet - hoeveelheid nitriet
 concentratie nitriet - debiet
 concentratie nitriet - temperatuur

De volgende variabelen blijken in geen van de onderzochte gevallen significant met elkaar gecorreleerd te zijn:

concentratie ammonium - concentratie nitraat
 concentratie nitraat - concentratie nitriet
 concentratie nitraat - hoeveelheid nitriet
 concentratie nitraat - debiet

De kruiscorrelaties, waarbij nitriet is betrokken, zijn slechts in twee gevallen bepaald.

De kruiscorrelaties blijken voor meer combinaties significant te zijn, naarmate deze over langere perioden zijn berekend. Omgekeerd komt het slechts in twee gevallen (hoeveelheid ammonium - debiet en concentratie nitraat - temperatuur) voor, dat in de periode 1973/1975 een significante waarde wordt gevonden, die in de periode 1971/1975 niet significant is.

In de periode van negen jaar blijken alle kruiscorrelaties significant te zijn met uitzondering van de hierboven genoemde combinaties.

Van de significante kruiscorrelaties zijn die tussen de hoeveelheid ammoniak en de temperatuur (minimaal 0,6 maar over negen jaar 0,75) en tussen de hoeveelheid nitraat en het debiet (minimaal 0,7 maar over negen jaar 0,93) het meest opvallend.

Voor $r = 0$ is blijkt de kruiscorrelatie tussen temperatuur en debiet steeds niet significant aanwezig te zijn. Alleen voor de lange observatie van negen jaar blijkt bij $r = 35$ dagen een lichte negatieve correlatie gevonden te worden. Blijkbaar heeft het debiet in deze periode in zeer geringe mate nog een seizoenspatroon, dat tegengesteld is aan en achterloopt op de temperatuur.

De kruiscorreloorammen zijn opgenomen om een indicatie te geven van de kruiscorrelaties, die er tussen deze variabele bestaan, en na te gaan of er een basis is om over te gaan op multivariabele modellen, die kunnen leiden tot een bewakingsschema voor een set van variabelen. Gezien de correlaties tussen temperatuur en hoeveelheid ammoniak en tussen debiet en hoeveelheid nitraat lijkt deze basis zeker aanwezig.

TABEL 11.15

Resultaten van de kruiscorrelaties berekend over de periode 1966/1974 uit de tweewekelijkse meetwaarden.

(Toelichting: zie Tabel 11.14.a).

	$C-NH_4^+$	$H-NH_4^+$	$C-NO_3^-$	$H-NO_3^-$	Debiet	Temp.
$Conc-NH_4^+$	1.00 2.9	0.42 1.1	0.16 1.1	-.47 3.6	-.60 4.5	-.39 2.6
$Hoev-NH_4^+$	0.54 3.7 +42	1.00	0.49 3.7	0.49 4.0	0.35 2.9	-.75 5.4
$Conc-NO_3^-$			1.00	0.41 3.3	0.09 0.7	-.49 3.5
$Hoev-NO_3^-$				1.00	0.93 8.1	-.36 2.8
Debiet					1.00	-.23 1.9
Temp.	-.44 2.9 +28			-.40 3.1 -42	-.32 2.6 -42	1.00

II.5. Conclusies.

In dit hoofdstuk zijn enkele statistische eigenschappen bepaald van de concentraties en hoeveelheden ammonium, nitraat en nitriet en van de watertemperatuur en -afvoer, die in de Rijn bij Bimmen zijn waargenomen.

Met behulp van autocorrelogrammen van dagelijkse meetwaarden kon worden aangetoond, dat de meetwaarden van de genoemde concentraties en hoeveelheden bestaan uit een langzaam in de tijd fluctuerend gedeelte, dat als het proces kan worden aangeduid, en een snel variërend deel, dat aan fouten ten gevolge van de analyse procedure is toe te schrijven.

Bij de meetwaarden van het debiet en de temperatuur kunnen deze twee delen niet worden aangetoond.

Bovendien blijkt op grond van de dagelijkse meetwaarden, die over een periode van vijf jaar zijn verzameld, dat de concentraties en de hoeveelheden elk een tijdsconstante van 1 tot 3 maanden bezitten. De tijdsconstanten die over een periode van tien jaar uit tweewekelijkse metingen bepaald zijn, blijken in dezelfde orde van grootte te liggen.

Bij de over vijf jaar opgenomen autocorrelogrammen bleek wat betreft de concentraties van de genoemde componenten geen significante afwijkingen van een exponentiele functie voor te komen, wat aanleiding geeft tot de aanname dat de fluctuaties in de concentraties met een stochastisch autoregressief model van de eerste orde te beschrijven is. De autocorrelogrammen, die over tien jaar zijn opgenomen, blijken evenmin af te wijken van de exponentiele functie bij r -waarden kleiner dan 100 dagen. Voor de in hoofdstuk IV, V en VI beschreven toepassingen, waarbij in de praktijk voorspellingen over meer dan 100 dagen niet zullen voorkomen, zal dan ook gebruik gemaakt worden van processen met exponentiele autocorrelatiefuncties.

De kruiscorrelaties, die tussen de verschillende variabelen zijn bepaald, blijken in sommigen gevallen zeer groot (meer dan 0.7) te zijn, met name tussen de hoeveelheid ammonium en de watertemperatuur en tussen de hoeveelheid nitraat en het debiet. De aanwezigheid van de kruiscorrelaties wijst er op dat onderzoek naar de toepassing van multivariabele modellen zinvol is.

HOOFDSTUK III:

MODELBSCHRIJVING VOOR PROCES EN ANALYSE EN SCHATTING VAN DE MODELPARAMETERS.

In het voorgaande hoofdstuk is beschreven, dat met behulp van de autocorrelatie uit meetgegevens van continue processen een schatting kan worden verkregen van procesparameters, zoals standaarddeviatie en tijdsconstante, en van de standaarddeviatie van de analysemethode.

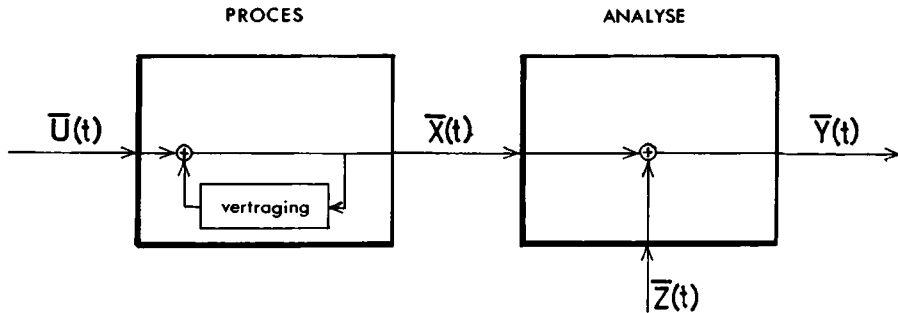
Bij batchprocessen blijkt het niet mogelijk te zijn om uitgaande van een autocorrelogram een schatting van proces- en analyseparameters te maken.

In dit geval is het noodzakelijk om over een mathematisch model te beschikken van het te bewaken proces en de voor de bewaking te gebruiken analyseprocedure.

Een voorwaarde voor dit model is, dat het toepasbaar is zowel op batchprocessen als op continue processen.

Uitgaande van dit model kan a priori vastgesteld worden met welke nauwkeurigheid real time controle (Hoofdstuk IV) of controle achteraf (Hoofdstuk VI) kan worden verricht, of met welke betrouwbaarheid een proces op grenswaardeoverschrijdingen kan worden gecontroleerd (Hoofdstuk V).

Voor dit onderzoek is een model gebruikt, dat bestaat uit twee subsystemen. Het ene subsysteem is een model van het te bewaken proces en het andere subsysteem is een model van de bij bewaking te gebruiken analyseprocedure. Schematisch is dit model weergegeven in Fig. III.1.



Figuur III.1: Schematische voorstelling van het model
voor proces (links) en analyse (rechts).

Voor de beschrijving van het proces wordt geen gebruik gemaakt van een deterministisch model, waarin alle mogelijke biologische, chemische of fysische oorzaken voor de variatie in de proceswaarden zijn vastgelegd, maar van een stochastisch model. Een stochastisch proces $\bar{X}(t)$ kan beschouwd worden als de in de tijd veranderende toestand van een dynamisch systeem (links in

Fig. III.1). De toestand op tijdstip t wordt enerzijds bepaald door de voorafgaande toestand, bijvoorbeeld op tijd $t-dt$, maar anderzijds ook door invloeden van buiten op het systeem, die worden gekwantificeerd door de inputvector $\bar{U}(t)$. $\bar{X}(t)$ wordt de toestandsvector genoemd van een (denkbeeldig) dynamisch systeem. Veelal bestaat de vector $\bar{U}(t)$ uit random variabelen, waardoor de toestand op tijd t niet exact vastligt bij bekende toestand op $t-dt$, maar alleen in termen van waarschijnlijkheid gegeven is. In dit geval spreekt men van een stochastisch model. In principe is het verloop van het proces $\bar{X}(t)$ onbekend. Om het proces $\bar{X}(t)$ te kunnen bewaken moet gemeten worden. De toestandsvector $\bar{X}(t)$ wordt via een analyseprocedure omgezet in een waarnemingsvector $\bar{Y}(t)$, die wel bekend is. De relatie tussen toestandsvector $\bar{X}(t)$ en waarnemingsvector $\bar{Y}(t)$ wordt vastgelegd in het model voor de analyseprocedure (rechts in Fig. III.1). Doordat storingen $\bar{Z}(t)$ de analyse resultaten beïnvloeden, zal $\bar{Y}(t)$ steeds van $\bar{X}(t)$ afwijken. De grootte van deze afwijkingen en de snelheid en amplitude van de proces fluctuaties zijn bepalend voor het al of niet goed bewaken van het proces $\bar{X}(t)$.

III.1. Model voor de analyseprocedure.

In het model voor de analyseprocedure wordt de relatie weergegeven tussen toestandsvector $\bar{X}(t)$ en waarnemingsvector $\bar{Y}(t)$. In het algemeen kan deze relatie worden beschreven met de volgende vergelijking:

$$\bar{Y}(t) = H \{ \bar{X}(t), \bar{Z}(t), t \}$$

verg. III.1.

Deze relatie wordt de waarnemingsvergelijking genoemd. De waarnemingsvector $\bar{Y}(t)$ wordt niet eenduidig vastgelegd door de toestandsvector $\bar{X}(t)$. Onder invloed van storingen $\bar{Z}(t)$ is het mogelijk dat dezelfde toestandsvector $\bar{X}(t)$ tot verschillende resultaten van de waarnemingsvector $\bar{Y}(t)$ leidt. Veelal wordt de analyseprocedure zo opgezet, dat de waarnemingsvergelijking ook in een lineaire vorm kan worden geschreven:

$$\bar{Y}(t) = \bar{G}(t) \cdot \bar{X}(t) + \bar{F}(t) \cdot \bar{Z}(t)$$

verg. III.2.

In deze vergelijking is $\bar{G}(t)$ de ijkmatrix. Deze geeft de gevoeligheid de analyseprocedure voor de verschillende componenten aan (KA72). De dimensie van $\bar{G}(t)$ is $m \times n$, waarbij m de dimensie van vector $\bar{Y}(t)$ is en n de dimensie van vector $\bar{X}(t)$. Indien de niet-diagonaal elementen klein zijn ten opzichte van de diagonaalelementen, spreekt men van een selectieve analyseprocedure (KA72). Een analyseprocedure is bij uitstek geschikt voor het simultaan bepalen van de gehalten van verschillende componenten (multicomponentenanalyse). Zijn de elementen van een rij groot ten opzichte van de andere elementen, dan is de procedure specifiek (KA72) voor de bepaling van het gehalte van een enkele component.

De covariantiematrix $\bar{F}(t)$ van de analyseprocedure geeft aan hoe groot de invloed is van de storingen $Z(t)$ op de meetvector. Deze matrix heeft de dimensie $m \times 1$. De dimensie 1 van vector $Z(t)$ kan in principe zeer groot zijn, als alle storingen expliciet in het model opgenomen zouden kunnen worden. Bij analyseprocedures blijkt veelal dat vector $Z(t)$ samen stellen is uit m toevalsvariabelen, bestaande uit gaussisch witte ruis. De waarden van de elementen van matrix $\bar{F}(t)$ worden experimenteel bepaald. In de analytische chemie wordt zoveel mogelijk getracht om de gevoeligheid en de nauwkeurigheid van een analyseprocedure constant te houden, zodat in verg. III.2. de matrices \bar{G} en \bar{F} tijdsinvariant zijn.

Bij de bewaking van een uit een enkele variabele bestaand proces, behoeft maar een enkele component geanalyseerd te worden, en kunnen de vectoren en matrices in III.2 door scalairen worden vervangen. Slechts zelden wordt een gemeten grootheid, als bijvoorbeeld extinctie of volume, als resultaat gepresenteerd. Via ijking wordt een dergelijke waarde teruggerekend tot de oorspronkelijke dimensie, bijvoorbeeld het gehalte. De meetwaarde $y(t)$ komt dan (systematische fouten buiten beschouwing latend) op een ruisterm na overeen met $x(t)$:

$$y(t) = x(t) + z(t)$$

verg. III.3.

De waarde $y(t)$ is dus het meetresultaat verkregen na ijking. Alle op de analyseprocedure werkende storingen zijn samengevat in een ruisterm $z(t)$, met verwachtingswaarde $E(z) = 0$ en standaarddeviatie σ_z , die een maat is voor de analysefout. Tot deze fout dragen, zoals in hoofdstuk II is aangetoond, niet alleen fouten ten gevolge van de meetmethode bij, maar ook fouten, ten gevolge van de methode en positie van de monstername.

III.2. Model van het proces.

Een proces $\bar{X}(t)$ is te beschouwen als de de in de tijd variërende toestand van een dynamisch systeem. Deze toestand is te beschrijven met een toestandsvergelijking. Dit is een differentiaal vergelijking van de vorm:

$$\frac{d\bar{X}(t)}{dt} = D \{ \bar{X}(t), \bar{U}(t), t \}$$

verg. III.4.

De vector $\bar{X}(t)$ wordt de toestandsvector genoemd van een systeem, dat met bovenstaande vergelijking te beschrijven is. De inputvector $\bar{U}(t)$ wordt in de literatuur ook wel de aandrijfsterm (GR73) of stuurvector (KW72) van het systeem genoemd.

In vele gevallen kan een dynamisch systeem bij benadering beschreven worden met een stelsel lineaire differentiaalvergelijkingen:

$$\frac{d\bar{X}(t)}{dt} = \bar{A}'(t) \cdot \bar{X}(t) + \bar{B}'(t) \cdot \bar{U}(t)$$

verg. III.5.

Aanoezien $\bar{X}(t)$ de dimensie n heeft, zal de systeemmatrix $\bar{A}'(t)$ de dimensie $n \times n$ bezitten. De stuurvector $\bar{U}(t)$ heeft een dimensie k , die niet noodzakelijk gelijk hoeft te zijn aan n . De matrix $\bar{B}'(t)$ heeft de dimensie $n \times k$.

In de praktijk wordt meestal op discrete tijdstippen (dagen, uren) bemonsterd. De toestand van het systeem kan dan het beste beschreven worden door een differentie vergelijking.

$$\bar{X}(t+1) = \bar{A}(t) \cdot \bar{X}(t) + \bar{B}(t) \cdot \bar{U}(t)$$

verg. III.6.

De matrices $\bar{A}(t)$ en $\bar{B}(t)$ kunnen uit $\bar{A}'(t)$ en $\bar{B}'(t)$ berekend worden (BR/5). De inputvector $\bar{U}(t)$ kan bestaan uit twee typen variabelen, namelijk: regelbare variabelen, waarmee de toestand van het systeem bijgeregeld kan worden, en niet-regelbare variabelen, waarop van buitenaf geen invloed is uit te oefenen en die dus ook niet voor bijregeling te gebruiken zijn. In dit onderzoek wordt niet nagegaan, wat de gevolgen van bijregeling voor de procesbewaking zou kunnen zijn. In feite wordt dus de bewaking van ongeregelde processen onderzocht.

Het is meestal ondoenlijk om alle factoren, die in feite de variaties in een proces veroorzaken, in vector $\bar{U}(t)$ te verwerken. Evenals bij het model van de analyseprocedure wordt een stochastische beschrijving gebruikt, waarbij $\bar{U}(t)$ uit random variabelen bestaat. De covariantiefunctie van vector $\bar{U}(t)$ is:

$$E[\bar{U}(t) \cdot \bar{U}(s)] = \bar{R}_u \cdot \delta(t, s)$$

waarin $\delta(t, s)$ een diracfunctie is, en \bar{R}_u de covariantie matrix van vector $\bar{U}(t)$. In vele gevallen kan voor \bar{R}_u de eenheidsmatrix gebruikt worden. Het product $\bar{B}(t) \cdot \bar{U}(t)$ wordt aangeduid met de term systeemruis (ST77).

In het voorgaande hoofdstuk zijn stationaire processen gedefinieerd als processen, waarvan de waarschijnlijkheidsverdeling tijdsinvariant is. Als een proces met verg. III.6 te beschrijven is, dan is een noodzakelijke voorwaarde voor stationariteit, dat de matrices $\bar{A}(t)$, $\bar{B}(t)$ in de tijd constant zijn.

In dit geval zouden de matrixelementen van \bar{A} en \bar{B} uit een realisatie van het proces $\bar{X}(t)$ bepaald kunnen worden. Een mogelijke methode hiervoor is de kleinste kwadraten procedure, waarbij de matrixelementen van \bar{A} worden gezocht, die de kleinste kwadratische afwijking geeft tussen de waargenomen toestand $\bar{X}(t)$ en met verg. III.6 uit voorgaande toestanden berekende toestand $\bar{X}(t)$. De kwadratische afwijking wordt dan toegeschreven aan de systeemruis (ST77).

Indien een stationair proces uit een enkele variabele bestaat, kan het volgende model gebruikt worden:

$$x(t+1) = A \cdot x(t) + B \cdot u(t) + C \cdot (1-A)$$

verg. III.7.a.

Vergelijking III.4 t/m III.6 zijn in feite alleen geldig voor afwijkingen van de deterministische toestand, ook wel genoemd perturbatie variabelen (J076). Het gebruik van perturbatie variabelen kan vermeden worden door invoering van de term $C.(1-A)$. Indien de beginwaarde $x(0)$ gegeven is luidt de oplossing van deze vergelijking III.7.a:

$$x(t) = A^t \cdot x(0) + C.(1-A^t) + B \cdot \sum_{i=0}^{t-1} A^i \cdot u(t-1-i)$$

verg. III.7.b.

Processen, die met deze vergelijking worden beschreven, worden in het vervolg aangeduid als stationaire autoregressieve processen van de eerste orde. Het begrip stationair wordt in het vervolg dus niet meer gebruikt om aan te geven, dat de waarschijnlijkheidsverdeling tijdsinvariant is, maar deze term wordt in de volgende hoofdstukken gebruikt om aan te duiden, dat de procesparameters A , B en C in de tijd constant zijn.

Om de parameters A , B en C uit een of meer realisaties van een proces te kunnen schatten, dienen de relaties tussen deze parameters en enkele statistische eigenschappen van het proces bekend te zijn.

De verwachtingswaarde, die in principe tijdsafhankelijk kan zijn, wordt bepaald door een recursieve vergelijking:

$$E[x(t+1)] = A \cdot E[x(t)] + C.(1-A)$$

verg. III.8.

De variantie van het proces als functie van de tijd is:

$$\sigma_x^2(t+1) = A^2 \cdot \sigma_x^2(t) + B^2$$

verg. III.9.

Omdat verg. III.8 en III.9 recursieve vergelijkingen zijn, dienen voor de oplossing van deze vergelijkingen de beginvoorwaarden $E(x(0))$ en $\sigma_x^2(0)$ bekend te zijn.

Indien $|A| < 1$, dan nadert $E(x(t))$ en $\sigma_x^2(t)$ voor t naar ∞ tot een constante, van de beginwaarden onafhankelijke, waarde en het systeem wordt dan stabiel genoemd. Als $|A| > 1$, heet het systeem instabiel, omdat $\sigma_x^2(t)$ nooit een constante waarde zal benaderen. Bij $F(x(0))$ ongelijk aan C zal de verwachtingswaarde $E(x(t))$ evenmin een constante waarde benaderen.

Voor een stationair en stabiel proces zal de standaarddeviatie een constante waarde bereiken gelijk aan (GF66):

$$\sigma_x^2 = \frac{B^2}{1 - A^2}$$

verg. III.10.

De autocovariantie van procesvariabele $x(t)$ is (GF66):

$$\Psi_{xx}(t, t+\tau) = A^\tau \cdot \sigma_x^2$$

verg. III.11.

De relatie tussen de tijdsconstante T_x van een proces en de waarde van A is dan:

$$T_x = 1/\ln A; A = e^{-1/T_x}$$

verg. III.12.

In het bovenstaande is de relatie weergegeven tussen verwachtingswaarde, standaarddeviatie en autocorrelatie van een proces en de in verg. III.7 voorkomende parameters. Deze relaties worden gebruikt om uit realisaties van processen de procesparameters A, B en C te bepalen.

III.3. Schatting van de procesparameters van reële tijdseries.

De voor dit onderzoek gebruikte processen zijn in twee categorieën onder te verdelen, namelijk continue en batch processen. Voor beide categorieën zijn verschillende technieken gebruikt om de proces- en analyseparameters te schatten. Veel gebruikte methoden als de kleinste kwadraten schattingen (ST77) en Yule-Walker methode (B070), kunnen niet zonder meer gebruikt worden, omdat de beschikbare gegevens steeds met analysefouten behept zijn en er geen onderscheid te maken is tussen systeemruis en analyseruis. In het volgende zijn de methoden beschreven, die gebruikt zijn om uit meetgegevens de proces- en analyseparameters te schatten.

III.3.1. Continue Processen.

Met continue processen worden in deze dissertatie processen bedoeld die in de tijd niet gelimiteerd zijn. Indien een continue proces voldoet aan de voorwaarden van stationariteit en stabiliteit zal de verwachtingswaarde volgens vergelijking III.8 onafhankelijk van de begintoestand en dus constant (= C) worden. De variantie is voor deze processen eveneens constant (verg. III.10).

In dit geval kunnen de parameters A, B en C direct afgeleid worden uit resp. de tijdsconstante T_x , de standaarddeviatie σ_x en het gemiddelde μ_x . De standaarddeviatie van de analyse procedure σ_z en de waarde van σ_x zijn te bepalen door extrapolatie van het waargenomen autocorrelogram naar $\tau = 0$.

De werkwijze en de verkregen resultaten zijn weergegeven in hoofdstuk II. De proces- en analyseparameters zijn samengevat in Tabel III.1.

TABEL III.1

Geschatte waarden van de in modelvergelijkingen III.7 en III.3 voorkomende parameters voor proces en analyse.

variabele	procesparameters			analyse param.
	A	B	C	σ_z
NH_4^+ concentratie	0.990	0.258	3.07	0.62
NH_4 hoeveelheid	0.981	0.408	4.92	0.88
NO_3^- concentratie	0.989	0.689	13.43	1.88
NO_3^- hoeveelheid	0.966	3.038	24.22	2.40
NO_2^- concentratie	0.966	0.038	0.429	0.052
NO_2^- hoeveelheid	0.973	0.059	0.737	0.096
Debiet	0.973	187.0	1867.	0.0
O_2 -concentratie (batchproces)	0.99	2.16	103.	27.

III.3.2. Batch Processen.

Bij deze processen is de toestand $x(t)$ steeds afhankelijk van de toestand $x(0)$, waarmee een realisatie van het proces begint. De verdeling van de beginwaarden $x(0)$ heeft een standaarddeviatie $\sigma_x(0)$. Het verloop van elke realisatie afzonderlijk voldoet aan verg. III.7. Omdat de verwachtingswaarde en de variantie niet tijdsonafhankelijk zijn, kunnen deze statistische parameters niet gebruikt worden om de modelparameters A, B en C direct te bepalen volgens de vergelijkingen III.10 en III.11.

De in dit onderzoek gebruikte meetgegevens zijn afkomstig van een batchproces, waarbij penicilline geproduceerd wordt (zie Par. I.3). Hoe deze bereiding theoretisch verloopt en in de praktijk wordt uitgevoerd is onder andere beschreven in (WA76).

De onderzochte tijdreeksen bestaan uit meetwaarden van de concentratie van de in het reactiemengsel opgeloste zuurstof. Deze zuurstofconcentratie (uitgedrukt in ce. = concentratie-eenheden) wordt elk uur gemeten, en er zijn gegevens van 50 batches beschikbaar. De tijdsduur van een batch is gemiddeld circa 160 uur.

Voor de schatting van de parameters A en C kan gebruik gemaakt worden verg. III.8. De oplossing van deze vergelijking is:

$$E[x(t)] = A^t \cdot E[x(0)] + C \cdot (1 - A^t)$$

verg. III.13.

Deze vergelijking geeft het theoretische verloop weer van de verwachtingswaarde als functie van de tijd. Dit verloop is ook experimenteel te bepalen, namelijk door uit de 50 beschikbare batches het tijdsafhankelijke verloop van het ensemble gemiddelde volgens verg. II.2.a te bepalen. De parameters A en C en de verwachtingswaarde $E(x(0))$ zijn nu te schatten door het theoretische verloop van het gemiddelde (verg. III.13) met een niet lineaire kleinste kwadraten procedure te fitten door het experimenteel over 50 realisaties bepaalde tijdsafhankelijke gemiddelde. De parameters die met deze methode worden gevonden zijn:

$$A = 0.99$$

$$C = 103 \text{ ce.}$$

$$E(x(0)) = 230 \text{ ce.}$$

De waarden van de parameters A en C blijken uit praktische overwegingen verklaarbaar te zijn. De hoge waarden van de correlatie A blijkt overeen te komen met de snelheid waarmee de penicilline in een batch wordt geproduceerd. De eindwaarde van de zuurstofconcentratie blijkt inderdaad ook ongelijk aan nul te zijn, omdat het proces gestopt wordt als een bepaalde concentratie is bereikt.

Door substitutie van deze parameters in verg. III.13 wordt het zogenaamde tijdsafhankelijke overall procesgemiddelde verkregen. Nog te bepalen zijn de parameters B, die een maat is voor de processpreiding σ_x , de standaarddeviatie in de startwaarde van het proces, $\sigma_x(0)$, en de standaarddeviatie in de analyse, σ_a . Deze parameters kunnen bepaald worden via een op variantieanalyse gelijkende werkwijze.

Hiervoor wordt een zogenaamde totale variantie R gedefinieerd als de variantie in de afwijkingen van de gemeten waarden tot het tijdsafhankelijke overall procesgemiddelde.

Bovendien wordt een zogenaamde binnenbatchvariantie Q gedefinieerd, als de variantie in de afwijkingen van de gemeten waarden tot het eigen gemiddelde van een batch (cq. realisatie). Dit eigen gemiddelde wordt geschat door verg. III.13 te fitten met de meetwaarden van een batch. In feite kan voor elke batch een eigen waarde van Q bepaald worden. De binnenbatch wordt bepaald door een gewogen gemiddelde te nemen van alle afzonderlijke Q-waarden.

De totale variantie R, die voor de beschikbare processen 650 blijkt te zijn, wordt veroorzaakt door:

- 1.-afwijkingen ten gevolge van de voor alle realisaties verschillende startwaarden. Elke afzonderlijke realisatie is te beschrijven met verg. III.7.b., waarin $x(0)$ de startwaarde voor elke afzonderlijke realisatie is.
- 2.-door de fluctuaties in de proceswaarden. Deze zijn afkomstig van de laatste term van verg. III.7.b.
- 3.-door de fouten ten gevolge van de meetprocedure (verg. III.3). De binnenbatchvariantie Q, die 420 blijkt te bedragen, is afkomstig van:
 - 1.-De fouten ten gevolge van de analyseprocedure.

2.-De procesfluctuaties. Omdat het hier echter afwijkingen ten opzichte van het eigen gemiddelde van een batch (= eindig procesdeel) betreft, zal de variantie van deze fluctuaties niet volledig in Q voorkomen, maar slechts voor een gedeelte (Hoofdstuk VI).

Verder is aangenomen, dat de variantie $R(0)$ in de meetwaarden bij $t = 0$ (= 1010) de som is van de variantie in de beginwaarde, $\sigma_x(0)$, en de variantie in de meetwaarde, σ_z .

Met R , $R(0)$ en Q zijn drie vergelijkingen op te stellen, waaruit B , $\sigma_x(0)$ en σ_z te berekenen zijn. De resultaten van deze berekening, die is weergegeven in de appendix, zijn:

$$B = 2.16 \text{ ce.}$$

$$\sigma_x(0) = 27 \text{ ce.}$$

$$\sigma_z = 16.5 \text{ ce.}$$

De standaarddeviatie in de meetfout blijkt in dezelfde orde van grootte te liggen als de standaarddeviatie in de procesfluctuaties, die uit B en A te berekenen is met verg. III.10. Dit betekent dat het meetsignaal van de concentratie opgeloste zuurstof alleen, niet gebruikt kan worden om regelacties op het proces uit te voeren.

Op de hierboven beschreven wijze kon uit de meetwaarden van een aantal realisaties van eenzelfde batchproces een schatting gemaakt worden van de proces- en analyseparameters. Deze parameters zijn weergegeven in Tabel III.1. Over de nauwkeurigheid, waarmee de parameters geschat zijn, kan echter nauwelijks een uitspraak gedaan worden. Aan de hand van de resultaten van de in het volgende hoofdstuk beschreven reconstructie, kan gesteld dat het gebruik van deze geschatte parameters wel voordeel oplevert bij de reconstructie.

III.4. Simulatie van Proces- en Meetwaarden.

In de volgende hoofdstukken, zullen een aantal bekende en nieuw afgeleide formules, op hun juistheid worden getest. Hiervoor wordt gebruik gemaakt van gesimuleerde proces- en meetwaarden, waarbij de proces- en analyseparameters gekozen kunnen worden.

Voor de simulatie van stochastische processen wordt een IBM random number generator gebruikt, die aselekt genereert, welke uniform tussen 0 en 1 verdeeld zijn (KE73). Aselechte getallen, die gaussisch ofwel normaal verdeeld zijn, kunnen verkregen worden door sommatie van random getallen. Indien steeds 12 randomgetallen worden gegenereerd en de som van deze getallen wordt verminderd met 6, hebben de resulterende waarden volgens de centrale limietstelling (GR73, KU73) een gaussische verdeling met gemiddelde = 0 en standaarddeviatie = 1. Op deze wijze wordt discrete ongecorreleerde ruis gesimuleerd.

Voor het simuleren van een aantal intern en onderling gecorreleerde procesvariabelen, wordt gebruik gemaakt van het volgende model:

$$\bar{x}(i+1) = \bar{A} \cdot \bar{x}(i) + \bar{B} \cdot \bar{u}(i)$$

verg. III.14.

waarbij $\vec{U}(1)$ een vector is waarvan de elementen uit aselechte gaussisch verdeelde getallen bestaan.
Indien de niet-diagonaal elementen van de matrices \vec{A} en \vec{B} nul zijn, zijn de variabelen onderling niet gecorreleerd.
Meetwaarden, die uit een superpositie van twee variabelen bestaan, worden als zodanig ook gesimuleerd.

APPENDIX.

Bepaling van de varianties van proces en meetmethode, voor een batchproces.

Gegeven zijn:

---De gemiddelde lengte P van de 50 procesrealisaties: $P = 160$.

---De binnenbatchvariantie $Q = 420$.

---De totale variantie $R = 650$.

---De variantie in de meetwaarden voor $t = 0$: $R(0) = 1000$.

De variantie Q bestaat uit de meetvariantie σ_z^2 en een gedeelte van de processpreiding. Omdat het eigen gemiddelde slechts over een beperkte periode geschat is, zal de variantie van de proceswaarden ten opzichte van dit gemiddelde kleiner zijn dan de procesvariantie. In hoofdstuk VI, is uitgerekend, wat de variantie is in het verschil tussen het gemiddelde gehalte van n monsters getrokken uit een procesdeel en het echte gemiddelde van dit procesdeel. Voor $n = 1$ en $T_m = 0$ (verg. VI.13) is deze variantie gelijk aan de variantie van de proceswaarden in een procesdeel ten opzichte van het gemiddelde van dat procesdeel. Bij benadering zal deze variantie, die in hoofdstuk VI is berekend voor continue processen, ook voor batch processen bruikbaar zijn. Voor deze variantie V geldt:

$$V = \frac{B^2}{1 - A^2} \cdot \left\{ 1 - \frac{2T_x}{P} \left(\frac{T_x}{P} - \frac{T_x + P}{P} A^P \right) \right\}$$

verg III.15.

Voor $T_x = -1/\ln A = 100$ en $P = 160$ geldt:

$$V = 0.6372 \frac{B^2}{1 - A^2}$$

zodat voor Q geldt:

$$Q = \sigma_z^2 + \frac{B^2}{1 - A^2} 0.6372$$

De variantie R is afkomstig van de meetfout, de processpreiding en de verschillen in de realisatie ten gevolge van $x(0)$. Uit verg. III.9 is af te leiden:

$$\sigma_x^2(t) = A^{2t} \cdot \sigma_x^2(0) + \frac{B^2 \cdot (1 - A^{2t})}{1 - A^2}$$

Omdat R een gemiddelde waarde is moet $\sigma_x^2(t)$ geïntegreerd worden:

$$R = \sigma_z^2 + \frac{1}{P} \int_0^P \sigma_x^2(t) dt$$

Uitwerken van de integraal geeft:

$$R = \sigma_z^2 + \frac{B^2}{1 - A^2} - \left\{ \frac{B^2}{1 - A^2} - \sigma_x^2(0) \right\} \frac{1 - A^{2P}}{2P/T_x}$$

met $R(0) = \sigma_x^2(0) + \sigma_z^2$ geldt voor $A = 0.99$ en $T_x = 100$:

$$R = 0.7066 \left\{ \sigma_z^2 + \frac{B^2}{1 - A^2} \right\} + 0.2934 R(0)$$

I en II zijn twee vergelijkingen met B en σ_z als onbekenden, zodat:

$$B = 2.16 \text{ ce.}$$

$$\sigma_z = 16.5 \text{ ce.}$$

Voor de variantie $\sigma_x^2(0)$ in de startwaarde van het proces geldt:

$$\sigma_x(0) = 27 \text{ ce.}$$

HOOFDSTUK IV:

DE RECONSTRUCTIE VAN STOCHASTISCHE PROCESSEN UIT OP DISCRETE TIJDSTIPPEN VERKREGEN ONVOLKOMEN MEETWAARDEN. (REAL TIME CONTROL).

Onder het controleren van een procesvariabele wordt verstaan het schatten van de waarde die deze variabele op een bepaald tijdstip t kan aannemen. Als t tevens de tijd is waarop de geschatte waarde bekend moet zijn, dan is er sprake van "real time controle".

De schatting wordt verkregen uit de meetwaarden, die tot en met het tijdstip t verkregen zijn.

Indien de meetwaarden foutloos zijn en de laatste meting samenvalt met het tijdstip t , dan is de laatste meetwaarde de beste schatting van de waarde van de procesvariabele.

Is op het tijdstip t geen meting gedaan, dan is een schatting alleen maar te verkrijgen door voorspelling vanuit de voorgaande meetwaarden. Bij processen, die voldoen aan verg. III.7, is alleen de laatste meetwaarde nodig voor voorspelling.

Zijn de meetwaarden echter met fouten behept, dan zullen, indien mogelijk, de meetwaarden gecorrigeerd moeten worden om tot een zo goed mogelijke schatting van de werkelijke proceswaarden te komen. De reductie van de meetfout, die hiermee wordt bereikt, wordt in de literatuur (WI49) filtering genoemd. Met de gecorrigeerde meetwaarden worden de niet gemeten proceswaarden voorspeld.

De schatting van het werkelijke verloop van een procesvariabele door middel van filtering en voorspelling wordt samengevat onder de term reconstructie.

IV.1. Theorie.

Hoewel de theorie van filtering en voorspelling in de laatste drie decennia (KA74) vooral mathematisch voor veel algemenere processen, dan die welke met verg. III.7 kunnen worden beschreven, ontwikkeld zijn, blijft dit onderzoek beperkt tot autoregressieve processen van de eerste orde. Om een meer geavanceerd model voor zowel het proces als de analyse op te kunnen stellen is, gezien de beperkingen beschreven in hoofdstuk II en III, een grote hoeveelheid informatie nodig. Toepassing van een eerste orde model alleen al blijkt een besparing in het aantal benodigde monsters of een verbetering in de nauwkeurigheid, waarmee een proces gecontroleerd kan worden, op te leveren. In dit hoofdstuk wordt niet ingegaan op de vraag hoeveel meetwaarden nodig zijn om een signaal achteraf, dus als de meetwaarden bekend zijn, te reconstrueren. Voor dit geval geldt de theorema van Shannon (SH49), dat zegt dat een signaal volledig uit meetwaarden te reconstrueren is, als de meetfrequentie tweemaal de bandbreedte van het signaal is.

IV.1.1. Reconstructie van procesvariabelen uit foutloze meetwaarden.

Indien de meetwaarden niet met fouten behept zijn ($\sigma_z = 0$; verg. III.3.) dan betekent dit dat de proceswaarden op het tijdstip van de meting (indien de totale tijdsduur van de meting, de dode tijd T_d , nul is) exact bekend zijn. De niet gemeten proceswaarden kunnen dan geschat worden door voorspelling vanuit de voorgaande gemeten waarden.

Deze voorspelling kan verkregen worden door een lineaire combinatie van n voorgaande meetwaarden:

$$x_v(t) - E[x] = \sum_{i=0}^{n-1} q(i) \cdot \{y(t-\delta t-i) - E[x]\}$$

verg. IV.1.

In feite wordt alleen het stochastische deel van de procesvariabele, dus de afwijkingen tot de verwachtingswaarde voorspeld. Omdat de meetwaarden foutloos zijn kan in deze vergelijking y vervangen worden door x. Voor een procesvariabele x, die voldoet aan verg. III.7, is af te leiden dat de verwachtingswaarde in het verschil tussen de voorspelde waarde $x_v(t)$ en de werkelijke waarde $x(t)$ nul is, als $q(i)$ onafhankelijk is van de tijd t. De voorspeller van verg. IV.1 heet dan zuiver, d.w.z. geeft geen systematische afwijking.

De beste voorspeller is dan die lineaire combinatie, waarvoor geldt dat de voorspelfout, te kwantificeren door de gemiddelde kwadratische afwijking tussen voorspelde en werkelijke waarde, minimaal is. Gebruik makend van verg. III.7 kan afgeleid worden dat voor de gemiddelde kwadratische afwijking geldt (appendix a):

$$E [x_v(t) - x(t)]^2 = \sigma_x^2 \left\{ 1 - 2 \sum_{i=0}^{n-1} q(i) \cdot A^{\delta t+i} + \sum_{i=0}^{n-1} \sum_{j=0}^{n-1} q(i) \cdot q(j) \cdot A^{|i-j|} \right\}$$

verg. IV.2.

De optimale voorspeller wordt verkregen door differentiatie naar $q(i)$, en de zo verkregen n afgeleiden gelijk te stellen aan nul. De hieruit verkregen n vergelijkingen met n onbekenden hebben de volgende gedaante:

$$A^{\delta t+k} = \sum_{i=0}^{n-1} q(i) A^{|k-i|} \quad \text{voor } k = 0, 1, \dots, n-1$$

verg. IV.3.

De oplossing van dit stelsel vergelijkingen is onafhankelijk van n:

$$q(i=0) = A^{\delta t}; \quad q(i \neq 0) = 0.$$

Het bewijs hiervoor kan vrij eenvoudig met de regel van Cramer (KU63) (zie appendix a).

Hieruit blijkt dat indien een procesvariabele te beschrijven is met verg. III.7, voor de beste voorspelling slechts de laatste waargenomen proceswaarde gebruikt hoeft te worden. De voorspelling gebeurt met de autocorrelatie functie en de voorspelfout wordt gegeven door:

$$\sigma_v^2(\delta t) = E [x_v(t) - x(t)]^2 = E [A^{\delta t} x(t-\delta t) - x(t)]^2 = \sigma_x^2(1 - A^{2\delta t})$$

verg. IV.4.

Wel dient te worden benadrukt, dat de optimale voorspeller en de autocorrelatiefunctie alleen equivalent zijn voor Markov-processen (GR71). Aan deze eis is voldaan als een proces met verg. III.7 te beschrijven is. Indien het proces niet aan deze eis voldoet, zal bij de optimale voorspeller ook de voorgeschiedenis van het proces meegenomen moeten worden. Als de meetwaarden voorzien zijn van meetfouten, dan is het meetsignaal zelf geen Markovproces meer en zal niet alleen de laatste meetwaarde nodig zijn voor de optimale voorspelling.

IV.1.2. Reconstructie van het verloop van processen uit onvolkomen meetwaarden.

De reconstructie van het verloop van een proces uit van meetfouten voorziene meetwaarden is op te splitsen in twee delen, namelijk (KA60):

- 1.-Het corrigeren van de meetwaarden zodat een optimale schatting van de proceswaarden op het tijdstip van de meting wordt verkregen. (Deze correctie heet filtering).
- 2.-Het voorspellen van proceswaarden na de laatst voorafgaande meting.

Voor het filteren en voorspellen met behulp van niet foutloze meetwaarden zijn een aantal technieken beschikbaar.

Indien proces en analyse voldoen aan de vergelijkingen III.7 en III.3, zal de optimale filter- en voorspelmethode lineair zijn, d.w.z. de beste schatting is een lineaire combinatie van de voorgaande meetwaarde (GR73, KW72). In de volgende paragrafen worden de principes van enkele filtertechnieken weergegeven, en zal de keuze van de in dit onderzoek gebruikte methode gemotiveerd worden.

IV.1.2.1. Evenredige Correctie.

Bij evenredige correctie (WI69) ofwel exponentiele smoothing (BR63) wordt de optimale schatting van een variabele $x(t)$ verkregen uit een lineaire combinatie van de meetwaarden tot en met tijdstip t . De meest recente meetwaarde heeft in deze schatting het grootste gewicht.

De gewichtsfactor neemt exponentieel af met de tijd:

$$x_{er}(t) = \gamma \sum_{i=0}^{\infty} \beta^i \cdot y(t-i)$$

verg. IV.5.a.

waarbij $x_{er}(t)$, de met deze methode verkregen schatting is, en $y(t-i)$ de meetwaarden op tijd $t-i$.

Voor de zuiverheid van deze schatter moet gelden dat $\gamma=1-\beta$ en dat zowel γ als β tussen 0 en 1 liggen (W169). Vergelijking IV.5.a is dan te schrijven als:

$$x_{er}(t) = x_{er}(t-1) + \gamma \{ y(t) - x_{er}(t-1) \}$$

verg. IV.5.o.

Indien proces en analyse met verg. III.7 en III.3 te beschrijven zijn, geldt voor de schattingsfout (appendix b):

$$\sigma_{er}^2 = E [x_{er}(t) - x(t)]^2 = \sigma_x^2 \cdot \frac{2\beta^2(1-A)}{(2-\gamma) \cdot (1-\beta A)} + \sigma_z^2 \cdot \frac{\gamma}{(2-\gamma)}$$

verg. IV.6.

Door de evenredige correctie worden enerzijds de analysefouten uitgemiddeld, waardoor de schatting beter wordt (de laatste term van verg IV.6), maar worden anderzijds ook de procesfluctuaties uitgemiddeld, waardoor de schatting slechter wordt (eerste term van verg IV.6). De optimale waarde van β voor de evenredige correctie als filtermethode is (appendix b):

$$1 - \gamma = \beta = \frac{KA + 1 - \sqrt{KA + K + 1}}{KA^2 + A - 1} \quad \text{met } K = \frac{\sigma_z^2}{\sigma_x^2 \cdot (1 - A)}$$

verg. IV.7.

Indien de meetwaarden foutloos zijn, dan is $\beta = 0$, zodat de geschatte waarde $x_{er}(t)$ gelijk is aan de meetwaarde $y(t)$. De reconstructiefout is dan gelijk aan 0. Is de meetfout veel groter dan de processpreiding en $|A| < 1$, dan nadert β tot $1/A$ en zou dus groter worden dan 1. Omdat dit in strijd is met de eerder gestelde randvoorwaarde, kan β maximaal gelijk aan 1 worden en kan γ minimaal 0 zijn. Is dit het geval dan blijkt de meetwaarde $y(t)$ geen invloed te hebben op de schatting $x_{er}(t)$. De fout in de schatting blijkt dan gelijk te zijn aan σ_x .

Het is ook mogelijk om de evenredige correctie te gebruiken voor het voorspellen van proceswaarden. In dit geval gelden in plaats verg. IV.5.a en b de volgende relaties (appendix b):

$$x_{ev}(t) = \gamma \cdot \sum_{i=0}^{\infty} \beta^i \cdot y(t-i-1)$$

$$x_{ev}(t) = x_{ev}(t-1) + \gamma \{ y(t-1) - x_{ev}(t-1) \}$$

verg. IV.8.a/b.

De voorspelfout σ_{ev} is:

$$\sigma_{ev}^2 = E [x_{ev}(t) - x(t)]^2 = \sigma_x^2 \cdot \frac{2(1-A)}{(2-\gamma) \cdot (1-\beta A)} + \sigma_z^2 \cdot \frac{\gamma}{(2-\gamma)}$$

verg. IV.9.

De optimale waarde van β bij voorspelling met evenredige correctie is:

$$1 - \gamma = \beta = \frac{K + 1 - \sqrt{KA + K + 1}}{KA}$$

verg. IV.10.

De fout in de voorspelling zal steeds groter zijn dan de fout in de filtering met evenredige correctie.

Het nadeel van de methode van evenredige correctie is, dat de meetwaarden met constante tussentijden gemeten moeten zijn. Bovendien zijn er filter- en voorspelmethode, die betere, dat wil zeggen meer nauwkeurige, schattingen geven. Voorbeelden hiervan worden in de volgende paragrafen gegeven.

IV.1.2.2. Wienertheorie voor filtering en voorspelling bij stationaire processen.

Een van de door Wiener (WI49) ontwikkelde theorieën betreft de schatting van een proceswaarde $x(t)$ uit een van $-\infty$ naar t waargenomen signaal $y(t)$, dat is opgebouwd uit het proces $x(t)$ en ruis $z(t)$. Een mogelijke schatting blijkt geleverd te kunnen worden door de volgende integraal:

$$x_w(t) = \int_0^{\infty} h(\tau) \cdot y(t-\tau) d\tau$$

verg. IV.11.

In deze integraal, die convolutie-integraal genoemd wordt, is $h(\tau)$ de impulsresponsie van het filter dat gebruikt wordt voor de schatting volgens verg. IV.11.

Het probleem is nu, die impulsresponsie te vinden die de beste schatter oplevert. Voor stationaire processen is deze schatter zuiver. De fout in de schatting is te kwantificeren, door de gemiddelde kwadratische afwijking tussen werkelijke en geschatte waarde:

$$\sigma_{ew}^2 = E [x(t) - \int_0^{\infty} h(\tau) \cdot y(t-\tau) d\tau]^2 =$$

$$\Psi_{xx}(0) - 2 \int_0^{\infty} h(\tau) \cdot \Psi_{xy}(\tau) d\tau + \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} h(\tau_1) h(\tau_2) \cdot \Psi_{yy}(\tau_1 - \tau_2) d\tau_1 d\tau_2$$

verg. IV.12.a/b.

Hierin zijn $\Psi_{xx}(\tau)$ en $\Psi_{yy}(\tau)$ de autocovariantiefuncties van respectievelijk de proceswaarden $x(t)$ en de meetwaarden $y(t)$ en is $\Psi_{xy}(\tau)$ de kruiscovariantie functie van de proceswaarden met de meetwaarden.

De schattingsfout is minimaal, indien geldt:

$$\int_0^{\infty} h(\tau_2) \cdot \Psi_{yy}(\tau_1 - \tau_2) d\tau_2 = \Psi_{xy}(\tau_1) \quad \tau_1 \geq 0$$

Dit is de zogenaamde Wiener-Hopf vergelijking (W149, GR73). Uit deze vergelijking moet de impulsresponsie $h(\tau)$ opgelost worden. Deze oplossing is niet zonder meer via Fouriertransformatie te vinden. Om een fysisch realiseerbare oplossing, met $h(\tau)=0$ voor $\tau < 0$, te krijgen, dienen een aantal gecompliceerde bewerkingen uitgevoerd te worden. Deze zijn beschreven in (W149) en (GR73). Het nadeel van deze methode is dat de optimale schatter steeds vastgelegd is door zijn impulsresponsie, de functie $h(\tau)$. Voor elektronische systemen, bijvoorbeeld analoge rekenmachines, waarbij filters uit weerstanden en condensatoren worden samengesteld, is dit weliswaar een handzame grootheid. Voor toepassing op chemische processen, waarbij de bemonsteringsfrequentie in de orde van uren, dagen of zelfs weken kan zijn, zou het zinvoller zijn om over een recursieve methode te beschikken, zoals bijvoorbeeld de evenredige correctie. Een dergelijke methode is ontwikkeld door Kalman en Bucy (K460, KA61, KA63).

IV.1.2.3. Kalmanfiltertheorie.

Een filtermethode, die vooral voor lineaire processen te gebruiken is, is ontwikkeld door Kalman, voor discrete processen, en Kalman en Bucy, voor continue processen (KA60, KA61, KA63). Het principe van deze theorie is vrij eenvoudig (GR73): Gesteld, dat van een variabele x twee onafhankelijke schattingen x_1 en x_2 bekend zijn, elk met een variantie σ_1^2 en σ_2^2 . Dan is het mogelijk om een optimale schatting x_0 van x te verkrijgen, door een lineaire combinatie van de twee afzonderlijke schattingen te nemen:

$$x_0 = (1 - g) \cdot x_1 + g \cdot x_2$$

De variantie in de gecombineerde schatting is dan:

$$\sigma_0^2 = (1 - g)^2 \cdot \sigma_1^2 + g^2 \cdot \sigma_2^2$$

De beste schatting, met de kleinste mogelijke variantie, wordt verkregen door de afgeleide van deze vergelijking gelijk 0 te stellen. De waarde van g blijkt dan te zijn:

$$g = \frac{\sigma_1^2}{\sigma_1^2 + \sigma_2^2}$$

De variantie in de optimale schatting x_0 is dan:

$$\sigma_0^2 = g \cdot \sigma_2^2 = (1 - g) \cdot \sigma_1^2$$

De gecombineerde schatting heeft dus altijd een variantie, die kleiner dan de kleinste van de twee afzonderlijke varianties. Uitgangspunt voor de Kalmanfiltertheorie zijn verg. III.2, als model voor de meetprocedure, en verg. III.5 of III.6, als model

voor het proces. Op grond van deze modellen zijn er voor de toestandsvector $\bar{X}(t)$ steeds twee schattingen. De ene schatting bestaat uit een voorspelling vanuit de laatste optimale schatting (BR69, GR73):

$$\bar{X}_v(t+1) = \bar{A}(t) \cdot \bar{X}_o(t)$$

De covariantiematrix van deze voorspelling is:

$$\bar{P}_v(t+1) = \bar{A}(t) \cdot \bar{P}_o(t) \cdot \bar{A}^T(t) + \bar{B}(t) \cdot \bar{R}_u \cdot \bar{B}^T(t)$$

De tweede schatting wordt verkregen uit de meetvector op tijd $t+1$. De covariantie matrix van de meting is $\bar{F}(t+1)$. De lineaire combinatie wordt dan gemaakt volgens:

$$\bar{X}_o(t+1) = \bar{A}(t) \cdot \bar{X}_o(t) - \bar{K}(t+1) \cdot [\bar{G}(t+1) \cdot \bar{A}(t) \cdot \bar{X}_o(t) - \bar{Y}(t+1)]$$

De matrix \bar{K} (dimensie $n \times m$) is nodig om de voorspelde waarde te corrigeren. \bar{K} wordt ook wel versterkings-matrix genoemd. De schatting is optimaal als de matrix \bar{K} is:

$$\bar{K}(t+1) = \bar{P}_v(t+1) \cdot \bar{G}^T(t+1) \cdot [\bar{G}(t+1) \cdot \bar{P}_v(t+1) \cdot \bar{G}^T(t+1) + \bar{F}(t+1)]^{-1}$$

Voor de variantie in de optimale schattingvector $\bar{X}_o(t+1)$ geldt:

$$\bar{P}_o(t+1) = \bar{P}_v(t+1) - \bar{K}(t+1) \cdot \bar{G}(t+1) \cdot \bar{P}_v(t+1)$$

Het optimale filter wordt dus verkregen door een stelsel recursieve vergelijkingen. De uitgangswaarden $\bar{X}_o(t+1)$ en $\bar{P}_o(t+1)$ worden weer gebruikt voor de optimale schatting op tijd $t+2$ etcetera. De beginwaarden $\bar{X}_o(0)$ en $\bar{P}_o(0)$ moeten apart gedefinieerd worden.

Deze methode geeft een betere reconstructie dan de evenredige correctie (Par. IV.2.1.), en is bovendien ook bruikbaar als de meetwaarden niet equidistant zijn.

Voor eendimensionale systemen met constante parameters is het Kalmanfilter, wat betreft de filter- en voorspelfout, equivalent aan het Wienerfilter (HU66). De voordelen van de Kalmantheorie ten opzichte van de Wienertheorie zijn:

- a.-Het optimale filter wordt gekarakteriseerd door een correctiematrix \bar{K} en niet door een impulsresponsie, en is daardoor inzichtelijker en rekentechnisch gemakkelijker uitvoerbaar.
- b.-Het is niet noodzakelijk dat de reconstructie gebeurt op processen waarvan de meetwaarden zich tot $t = -\infty$ uitstrekken. Op elk willekeurig tijdstip kan met de filtering worden begonnen.
- c.-Het is mogelijk om het Kalmanfilter te gebruiken, zelfs als de elementen van de matrices \bar{A} , \bar{B} , \bar{F} en \bar{G} in de tijd niet constant zijn. Wel is het dan nodig te weten hoe deze matrices variëren in de tijd.

In dit onderzoek wordt het Kalmanfilter in eendimensionale vorm en met constante proces- en analyseparameters toegepast.

IV.2. Bepaling van de reconstructiefout als functie van analyse- en procesparameters.

Om voor real time controle een optimaal analyseschema op te kunnen stellen is het noodzakelijk te weten met welke nauwkeurigheid deze controle kan worden uitgevoerd, als de aftasttijd T_a , de dode tijd T_d , de monsternametijd T_m en de analysefout σ_z gegeven zijn.

Als criterium voor de nauwkeurigheid bij real time controle wordt de gemiddelde variantie in gefilterde en voorspelde waarden gebruikt. In het volgende zal weergegeven worden hoe dit gemiddelde bepaald kan worden.

Voor monovariabele processen is het Kalmanfilter, indien aan verg. III.3 en III.7 voldaan zijn, als volgt weer te geven:

De eerste schatting wordt gegeven door de voorspelde waarde $x_v(t+1)$:

$$x_v(t+1) = A \cdot x_o(t) + C \cdot (1 - A)$$

verg. IV.13.a.

Deze vergelijking is door omrekening uit verg. IV.1 te verkrijgen. De variantie in de voorspelling is:

$$\sigma_v^2(t+1) = A^2 \cdot \sigma_o^2(t) + B^2$$

verg. IV.13.b.

De voorspelde waarde wordt met de gemeten waarde gecorrigeerd tot een optimale schatting $x_o(t+1)$ volgens:

$$x_o(t+1) = x_v(t+1) - k(t+1) \cdot \{x_v(t+1) - y(t+1)\}$$

verg. IV.13.c.

De correctie is optimaal als de versterkingsfactor $k(t+1)$ gelijk is aan:

$$k(t+1) = \frac{\sigma_v^2(t+1)}{\sigma_v^2(t+1) + \sigma_z^2}$$

verg. IV.13.d.

De variantie in de optimale schatting is dan:

$$\sigma_o^2(t+1) = k(t+1) \cdot \sigma_z^2$$

verg. IV.13.e.

De factor $k(t+1)$ geeft aan welke fractie van de meetwaarde $y(t+1)$ en welke fractie van de voorspelde waarde $x_v(t+1)$ aan de optimale schatting $x_o(t+1)$ bijdragen.

De parameters gebruikt in deze vergelijkingen zijn gedefinieerd in hoofdstuk III.

Voor variërende meetfrequentie behoeven alleen verg. IV.13.a en b aangepast te worden.

Bij voorspelling over τ eenheden geldt namelijk:

$$x_v(t+T_a) = A^{T_a} \cdot x_o(t) + C \cdot (1 - A^{T_a})$$

$$\sigma_v^2(t+T_a) = A^{2T_a} \cdot \sigma_o^2(t) + \sigma_x^2 \cdot (1 - A^{2T_a})$$

verg. IV.14.a/b.

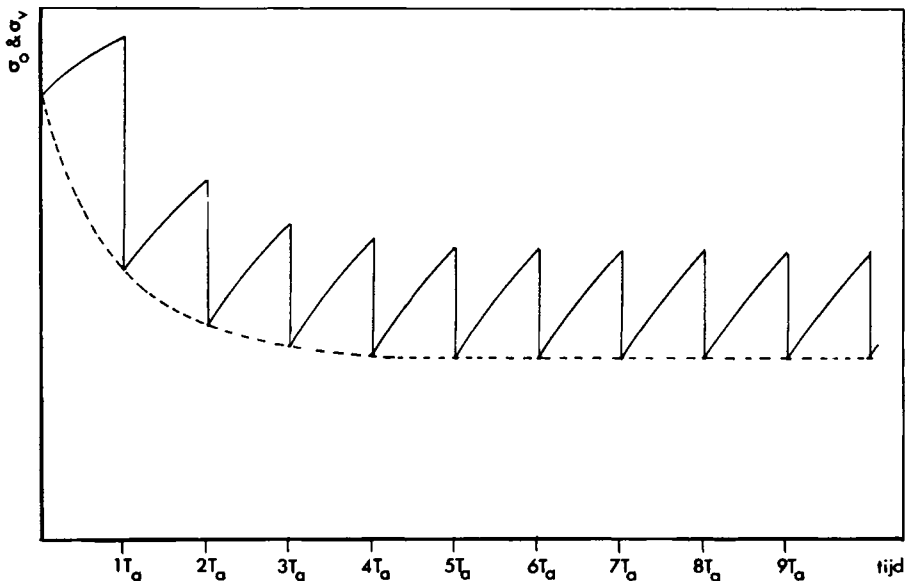
waarbij σ_x wordt gegeven door verg. III.11.

Indien de meetwaarden en daardoor ook de optimale schattingen foutloos zijn, gaat verg. IV.14.b over in verg. IV.4.

Van verg. IV.13.c tot en met e worden alleen argumenten $(t+1)$ vervangen door $(t+T_a)$.

De term gereconstrueerde waarden is een verzamelnaam voor de optimale schattingen en de voorspelde waarden.

De startparameters voor het filter zijn af te leiden uit het model van het te reconstrueren proces. Voor batchprocessen kunnen als startparameters, de gemiddelde beginwaarde $E(x(0))$ en de variantie $\sigma_x^2(0)$ hierin, bepaald uit meerdere realisaties gebruikt worden (Par. III.3.2). Bij continue processen kan het procesgemiddelde als beginschatting en de procesvariantie als de variantie in de beginschatting gebruikt worden.



Figuur IV.1: Het verloop van de standaarddeviatie in de gereconstrueerde waarden (gekwantificeerd door σ_o en σ_v) als functie van de tijd. T_a is de aftasttijd.

In Figuur IV.1 is weergegeven hoe de standaarddeviatie in de gereconstitueerde (dus gefilterde en voorspelde) waarden verloopt als functie van de tijd. Op tijdstip $t=0$ wordt de eerste meting gedaan. In dit geval is de standaarddeviatie in de optimale schatting gelijk aan de standaarddeviatie in de analyse. Vanuit deze meetwaarde worden de proceswaarden tot aan de eerstvolgende meting voorspeld, en neemt de standaarddeviatie in de schatting van de proceswaarden toe met de voorspeltijd. Op tijdstip $t=T_a$ wordt de tweede meting gedaan. Door de filterprocedure is de standaarddeviatie in de optimale schatting kleiner geworden dan de standaarddeviatie in de analyse. De procedure van voorspelling en filtering wordt steeds herhaald. Bij elke nieuwe meetwaarde blijkt de variantie in de optimale schatting kleiner geworden te zijn (zie stippellijn in Fig. IV.1). Dit heeft tot gevolg dat ook de waarde van $k(t)$ steeds afneemt. Bij een constante tijd tussen twee opeenvolgende metingen (aftasttijd T_a) en een constante analyse fout, zullen bij stationaire en stabiele processen zowel $\sigma_o(t)$ als $k(t)$ tot constante waarden naderen. Uit verg. IV.13.b en d volgt:

$$k(t+T_a) = \frac{A^{2T_a} \cdot k(t) \cdot \sigma_z^2 + \sigma_x^2 \cdot (1 - A^{2T_a})}{A^{2T_a} \cdot k(t) \cdot \sigma_z^2 + \sigma_x^2 \cdot (1 - A^{2T_a}) + \sigma_z^2}$$

Door substitutie in deze vergelijking van verg. IV.13.e en het gelijkstellen van $k(t)=k(t+T_a)$ aan k_{eq} wordt de volgende vergelijking verkregen:

$$A^{2T_a} \cdot \sigma_z^2 \cdot k_{eq}^2 + (1 - A^{2T_a}) \cdot (\sigma_x^2 + \sigma_z^2) \cdot k_{eq} - \sigma_x^2 \cdot (1 - A^{2T_a}) = 0$$

Uit deze vergelijking is k_{eq} op te lossen:

$$k_{eq} = \frac{1}{2 \cdot A^{2T_a} \cdot \sigma_z^2} \cdot \left[-(\sigma_x^2 + \sigma_z^2) \cdot (1 - A^{2T_a}) + \sqrt{(1 - A^{2T_a})^2 \cdot (\sigma_x^2 + \sigma_z^2)^2 + 4 \sigma_x^2 \sigma_z^2 A^{2T_a} \cdot (1 - A^{2T_a})} \right]$$

verg. IV.15.

Volgens IV.13.d kan k_{eq} alleen positief zijn, zodat maar een van de twee mogelijke wortels fysische betekenis heeft. Substitutie van k_{eq} in verg. IV.13.e geeft voor de uiteindelijke waarde van σ_o^2 , waarvoor het symbool σ_{eq}^2 wordt gebruikt:

$$\sigma_{eq}^2 = \frac{1}{2 \cdot A^{2T_a}} \cdot \left[-(\sigma_x^2 + \sigma_z^2) \cdot (1 - A^{2T_a}) + \sqrt{(1 - A^{2T_a})^2 \cdot (\sigma_x^2 + \sigma_z^2)^2 + 4 \sigma_x^2 \sigma_z^2 A^{2T_a} \cdot (1 - A^{2T_a})} \right]$$

verg. IV.16.

Indien de meetwaarden foutloos zijn, is $k_{eq} = 1$ en zijn de

optimale schattingen gelijk aan de meetwaarden. Als de meetfout veel groter wordt dan de standaarddeviatie van het proces, dan nadert k_{eq} tot nul, hetgeen betekent dat er geen betere schatting is dan het procesgemiddelde.

Indien tussen het begin van de meting en het vrijkomen van het meetresultaat een dode tijd T_d verstrijkt, kan de proceswaarde op het tijdstip van het vrijkomen van het analyseresultaat alleen maar door voorspelling over een tijd T_d geschat worden. De tijdstippen, waarop analyseresultaten vrijkomen, zijn $iT_a + T_d$, waarbij i het rangnummer is van de analyse. De schattingsfout op deze tijdstippen is voor stationaire en stabiele processen onafhankelijk van i :

$$\sigma_v^2(iT_a + T_d) = A^{2T_d} \cdot \sigma_{eq}^2 + \sigma_x^2 \cdot (1 - A^{2T_d})$$

verg. IV.17.

De niet gemeten proceswaarden worden ook uit de optimale schattingen voorspeld. De minimale voorspeltijd is T_d , terwijl de maximale tijd gelijk is aan $T_a + T_d$. De reconstructiefout wordt verkregen door middeling over de periode van T_d tot $T_a + T_d$:

$$\sigma_r^2 = \frac{1}{T_a} \cdot \int_0^{T_a} \sigma_v^2(iT_a + T_d + t) dt$$

$$= \frac{1}{T_a} \cdot \int_0^{T_a} [A^{2(T_d+t)} \cdot \sigma_{eq}^2 + \sigma_x^2 \cdot (1 - A^{2(T_d+t)})] dt$$

Gebruik makend van de relatie tussen A en T_x (verg. III.13) resulteert deze integraal in:

$$\sigma_r^2 = \sigma_x^2 - (\sigma_x^2 - \sigma_{eq}^2) \cdot A^{2T_d} \cdot \frac{1 - A^{2T_a}}{2T_a/T_x}$$

verg. IV.18.

De reconstructiefout σ_r is een maat voor de gemiddelde nauwkeurigheid, waarmee de proceswaarden op elk tijdstip geschat kunnen worden. Deze reconstructiefout is maximaal gelijk aan σ_x , als de aftasttijd T_a , de dode tijd T_d of de analysefout σ_z oneindig groot worden. De reconstructiefout is minimaal 0, als zowel de aftasttijd T_a , als de dode tijd T_d , als de analysefout σ_z gelijk zijn aan 0.

Behalve met de analysefout σ_z , de aftasttijd T_a en de dode tijd T_d , kan ook de tijd, waarover de monsters uit een proces getrokken worden, de monsternametijd T_m , van invloed zijn op de reconstructiefout.

De samenstelling van een monster, dat over een periode van $t - T_m$ tot t verzameld is, wordt gegeven door:

$$x_m(t) = \frac{1}{T_m} \cdot \int_0^{T_m} x(t-\tau) d\tau$$

verg. IV.19.

De variantie $\sigma_{eq,m}^2$ in de optimale schatting bij een dode tijd $T_d = 0$, maar bij een monsternametijd $T_m > 0$, wordt gegeven door (appendix c):

$$\sigma_{eq,m}^2 = \{1 - (1 - k_{eq})^2 \cdot A^{2T_a}\}^{-1} \cdot [\sigma_x^2 \cdot (1 - A^{2T_a}) \cdot (1 - k_{eq})^2 + k_{eq}^2 \cdot \sigma_z^2 + k_{eq}^2 \cdot \sigma_x^2 \cdot \{1 - \frac{2T_x}{T_m} \cdot (\frac{T_x}{T_m} - \frac{T_x + T_m}{T_m} \cdot A^{T_m})\}]$$

verq. IV.20.

De reconstructiefout σ_r bij een analysefout σ_z , een aftasttijd T_a , een dode tijd T_d en een monsternametijd T_m , wordt nu gegeven door:

$$\sigma_r^2 = \sigma_r^2 \left[1 - A^{2T_d} \frac{1 - A^{2T_a}}{2T_a/T_x} \cdot 2k_{eq}^2 \{1 - (1 - k_{eq})^2 A^{2T_a}\}^{-1} \cdot \left\{ \frac{1}{k_{eq}} - 1 - \frac{\sigma_z^2}{\sigma_x^2} + \frac{T_x}{T_m} \left(\frac{T_x}{T_m} - \frac{T_x + T_m}{T_m} A^{T_m} \right) \right\} \right]$$

verq. IV.21

Door Van der Grinten (GR73) is de meetbaarheid gedefinieerd als:

$$m = \sqrt{\frac{\sigma_x^2 - \sigma_r^2}{\sigma_x^2}}$$

verq. IV.22.

De meetbaarheid is een maat voor dat gedeelte van de procesfluctuaties, dat met een bepaald analyseschema te reconstrueren is en, indien het proces bijgestuurd kan worden, maximaal is weg te regelen (GR73). Substitutie van verq. IV.21 in IV.22 geeft:

$$m = A^{T_d} \cdot \sqrt{\frac{1 - A^{2T_a}}{2T_a/T_x}} \cdot k_{eq}^{1/2} \cdot \sqrt{\frac{\frac{1}{k_{eq}} - 1 - \frac{\sigma_z^2}{\sigma_x^2} + \frac{T_x}{T_m} \left(\frac{T_x}{T_m} - \frac{T_x + T_m}{T_m} A^{T_m} \right)}{1 - (1 - k_{eq})^2 A^{2T_a}}}$$

verq. IV.23.

De meetbaarheid m_t kan in drie factoren worden opgesplitst:

$$m_t = m_d \cdot m_a \cdot m_{na}$$

verq. IV.24

Hierbij is m_t de totale meetbaarheid. Deze valt uiteen in:

$$m_d = e^{-T_d/T_x}$$

dit is de meetbaarheid tengevolge van dode tijd T_d .

$$m_a = \sqrt{\frac{1 - e^{-2T_a/T_x}}{2T_a/T_x}}$$

dit is de meetbaarheid ten gevolge van de aftasttijd T_a .

m_{nma} de meetbaarheid tengevolge van de aftasttijd Γ_a , de monsernametijd Γ_m en de analysefout σ_z .

Bij kleine Γ_m en σ_z geldt (GR73):

$$m_{nma} = \left(1 - \frac{\sigma_z}{\sigma_x} \cdot \sqrt{\frac{T_a}{T_x}}\right) \cdot e^{-T_m/3T_x}$$

Deze drie termen zijn door Van der Grinten (GR73) met de Wienertheorie berekend.

De meetbaarheid als maat voor de reconstructie geeft in feite een vertekend beeld, in zoverre dat voor een "goede" reconstructie de meetbaarheid ligt tussen 0.87 en 1. Een betere maat voor de reconstructie wordt wellicht verkregen door de reconstructiefout te delen door de processtandaarddeviatie:

$$\sigma_{rn}^2 = 1 - A^{2T_d} \cdot \frac{1 - A^{2T_a}}{2T_a/T_x} \cdot 2k_{eq}^2 \{1 - (1 - k_{eq})^2 A^{2T_a}\}^{-1} \cdot \left\{ \frac{1}{k_{eq}} - 1 - \frac{\sigma_z^2}{\sigma_x^2} + \frac{T_m}{T_x} \left(\frac{T_m}{T_x} - \frac{T_m + T_x}{T_m} A^{T_m} \right) \right\}$$

verg. IV.25.

σ_{rn} wordt dan de genormeerde reconstructiefout genoemd. Een "goede" reconstructie heeft een genormeerde reconstructie fout tussen 0.5 en 0, d.w.z. dat de standaarddeviatie van het proces minimaal met een factor 2 is gereduceerd.

Hoewel de afleiding van de reconstructiefout met behulp van de Wienertheorie reeds is uitgevoerd, is hier de afleiding met behulp van de Kalmanfilter theorie om twee redenen gegeven. De eerste reden is, dat met het Kalmanfilter steeds in het tijdsdomein kan worden gewerkt, wat de inzichtelijkheid van de procesreconstructie ten goede komt. De tweede reden is, dat de gegeven afleiding gebruikt kan worden om de invloeden van fouten in de geschatte proces- en analyseparameters op de reconstructiefout theoretisch te berekenen zijn.

Verder kan, in tegenstelling tot het Wienerfilter, het Kalmanfilter gebruikt worden om aan te tonen, of in het proces of de analyse instationariteiten, dus veranderingen in de modelparameters, zijn opgetreden. De mogelijkheid hiertoe is aanwezig, omdat elke nieuwe meetwaarde $y(t+\Gamma_a)$ steeds met een voorspelde waarde $x_v(t+\Gamma_a)$ wordt vergeleken. Bij stationariteit van zowel proces als analyse is het verschil tussen deze waarde gemiddeld nul. De variantie in het verschil is gelijk aan:

$$\sigma_{vy}^2(T_a) = E [x_v(t+T_a) - y(t+T_a)]^2 = \sigma_v^2(T_a) + \sigma_z^2$$

verg. IV.26.

waarbij $\sigma_v(\Gamma_a)$ de standaarddeviatie is in de voorspelde waarden (verg. IV.14.b).

De beide varianties kunnen zonder meer opgeteld worden, omdat de afwijkingen tussen voorspelde en werkelijke waarden niet gecorreleerd zijn met de verschillen tussen gemeten en werkelijke waarden.

Aangezien de verschillen tussen gemeten en voorspelde waarden zelf bij optimale werking van het filter uit witte ruis bestaan (MF70), kunnen de gebruikelijke statistische technieken, als bijvoorbeeld controlekaarten of cusummethode (DA72, GR73), op deze verschillen worden toegepast, om na te gaan of en wanneer er sprake is van een instationariteit. Momentane verstoringen, die bijvoorbeeld op kunnen treden door defecten in de analyseapparatuur, kunnen aangetoond worden door het verschil tussen voorspelde en gemeten waarde op tijdstip t te toetsen aan $u(P), \sigma_{vy}(T_a)$, waarbij $u(P)$ de excentriciteit is voor de normale verdeling bij een betrouwbaarheid van $P\%$ (WY72). Stapvormige of trendsgewijze verstoringen kunnen aangetoond worden met bijvoorbeeld de cusummethode (DA72).

Omdat in de praktijk de ware proceswaarden nooit bekend zijn, is het ook niet mogelijk om de theoretische reconstructiefout te toetsen aan reële meetwaarden. Bij gesimuleerde processen is dit wel mogelijk. Toch is er een mogelijkheid om aan de hand van de verschillen tussen de gemeten waarden $y(t)$ en de gefilterde waarden $x_o(t)$ na te gaan of de reconstructie goed is verlopen. De variantie in deze verschillen is gelijk aan:

$$\sigma_{oy}^2 = E [x_o(t) - y(t)]^2 = \sigma_z^2 - \sigma_o^2$$

verg. IV.27.

waarbij σ_o^2 de variantie in de optimale schattingen is (verg. IV.13.e). Indien σ_o^2 een constante waarde heeft bereikt kan σ_{eq}^2 gebruikt worden.

In deze paragraaf is weergegeven op welke wijze het in Par IV.1.2.3 beschreven Kalmanfilter toegepast kan worden op monovariabele processen. Bovendien is berekend welke reconstructiefout behaald kan worden als bij een bepaalde analysestrategie (weer te geven door de parameters T_a, T_d, T_m en σ_z) deze filtermethode wordt toegepast.

Hoewel het resultaat van deze filtermethode (verg. IV.21) exact gelijk is aan de reconstructiefout die met de Wienertheorie (GR73) is te verkrijgen, levert de recursieve rekenwijze van het Kalmanfilter naast de in Par. IV.1.2.3 genoemde voordelen ook de volgende voordelen op:

- 1.-De afleiding van de reconstructiefout gebeurt in tegenstelling tot de afleiding via de Wienertheorie, geheel in het tijdsdomein, hetgeen de inzichtelijkheid van de theorie ten goede komt. Tegelijkertijd is aangegeven, hoe de methode in de praktijk van de analytische chemie toe te passen is.
- 2.-Het is mogelijk na te gaan wat de invloed is van fouten in de geschatte parameters op de reconstructiefout.
- 3.-Doordat de recursieve methode van een voorspelde en gemeten waarde gebruik maakt, is het mogelijk om instationariteiten aan te tonen.

IV.3. Bepaling van de reconstructiefout voor reële processen.

In de vorige paragraaf is theoretisch afgeleid hoe groot de

reconstructiefout is, als processen met bepaalde waarden van de parameters A, B en C met een bepaald analyseschema worden bewaakt (verg. IV.21).

De vraag is nu in hoeverre deze theoretische relatie toegepast kan worden op de in hoofdstuk II en III bestudeerde reële tijdseries.

Om te beoordelen of de toepassing van de filter- en voorspelmethode voordelen heeft, moet het resultaat hiervan vergeleken worden met de resultaten die verkregen zouden zijn als deze technieken niet zouden worden toegepast.

In dit laatste geval wordt alleen maar afgegaan op de analyseresultaten en over niet gemeten proceswaarden wordt geen uitspraak gedaan. De reconstructiefout wordt berekend, alsof niet gefilterd wordt en een houdcircuit wordt gebruikt. Met andere woorden, er wordt aangenomen dat de niet gemeten proceswaarden overeenkomen met de laatst voorafgaande meetwaarde. Deze werkwijze resulteert in de volgende reconstructiefout σ_{rh} :

$$\sigma_{rh}^2 = 2\sigma_x^2 \cdot (1 - A^T_d \cdot \frac{1 - A^T_a}{T_a/T_x}) + \sigma_z^2$$

verg. IV.28.

Bij de berekeningen dient te weer onderscheid gemaakt worden tussen continue en batchgewijze processen.

IV.3.1. Resultaten van de reconstructie toegepast op continue processen.

De in Par. IV.2 beschreven reconstructietechniek is toegepast op dagelijkse meetwaarden van de concentratie ammonium, nitraat en nitriet en op de debiet waarden, die gemeten zijn in de Rijn over de periode 1971/1975.

De methode is niet toegepast op de temperatuur, omdat deze een deterministisch verloop blijkt te hebben (zie Par. II.3).

De parameters die voor de reconstructie gebruikt zijn, zijn gegeven in Tabel III.1. De reconstructie is uitgevoerd met aftasttijden van 1, 5, 10, 25, 50 en 100 dagen. De resultaten van deze reconstructie zijn weergegeven in de tabellen IV.1 tot en met IV.4.

Om na te kunnen gaan of de reconstructie correct is verlopen worden de standaarddeviatie σ_{oy} in de verschillen tussen gemeten en gefilterde waarden (verg. IV.27) en de standaarddeviatie σ_{ry} in de verschillen tussen gereconstrueerde en gemeten waarden theoretisch bepaald. De waarde van σ_{ry} wordt bepaald volgens:

$$\sigma_{ry}^2 = \frac{1}{T_a} \{ \sigma_{oy}^2 + \sum_{i=1}^{T_a-1} \sigma_{vy}^2(i) \}$$

verg. IV.29.

Via toepassing van filtering en voorspelling volgens verg. IV.13 en IV.14 op de reële meetgegevens worden de overeenkomstige

TABEL IV.1

Toetsing van de reconstructie (filtering en voorspelling) aan de hand van de gemeten ammonium-concentraties en hoeveelheden. (s zijn experimenteel bepaalde standaarddeviaties, σ zijn theoretisch bepaalde standaarddeviaties).

T_a	N	CONCENTRATIE					
		σ_{oy}	s_{oy}	σ_{ry}	s_{ry}	σ_{eq}	σ_r
1	1826	0.506	0.515	0.506	0.515	0.358	0.358
5	366	0.403	0.361	0.780	0.758	0.471	0.587
10	183	0.348	0.336	0.926	0.847	0.513	0.725
25	74	0.277	0.313	1.140	1.084	0.555	0.970
50	37	0.234	0.331	1.344	1.311	0.574	1.198
100	19	0.207	0.264	1.563	1.379	0.584	1.438

T_a	N	HOEVEELHEID					
		σ_{oy}	s_{oy}	σ_{ry}	s_{ry}	σ_{eq}	σ_r
1	1826	0.704	0.754	0.704	0.754	0.528	0.528
5	366	0.557	0.522	1.157	1.221	0.681	0.866
10	183	0.484	0.430	1.342	1.415	0.735	1.065
25	74	0.400	0.398	1.627	1.561	0.784	1.387
50	37	0.359	0.331	1.856	1.731	0.803	1.642
100	19	0.343	0.343	2.044	1.861	0.811	1.848

TABEL IV.2

Toetsing van de reconstructie (filtering en voorspelling) aan de hand van de gemeten nitraat-concentraties en hoeveelheden.

T_a	N	CONCENTRATIE					
		σ_{oy}	s_{oy}	σ_{ry}	s_{ry}	σ_{eq}	σ_r
1	1826	1.573	1.638	1.573	1.638	1.029	1.029
5	366	1.291	1.263	2.346	2.321	1.367	1.648
10	183	1.137	0.988	2.671	2.744	1.498	2.012
25	74	0.933	1.023	3.198	2.939	1.632	2.629
50	37	0.808	0.937	3.682	3.327	1.697	3.327
100	19	0.733	1.210	4.176	3.627	1.731	3.737

T_a	N	HOEVEELHEID					
		σ_{oy}	s_{oy}	σ_{ry}	s_{ry}	σ_{eq}	σ_r
1	1826	1.332	1.379	1.332	1.379	1.997	1.997
5	366	0.816	0.841	5.044	5.429	2.257	4.661
10	183	0.654	0.668	6.602	7.303	2.309	6.237
25	74	0.524	0.551	8.842	8.800	2.342	8.536
50	37	0.487	0.558	10.249	10.052	2.350	9.975
100	19	0.480	0.479	11.117	11.157	2.352	10.860

TABEL IV.3

Toetsing van de reconstructie (filtering en voorspelling) aan de hand van de gemeten nitriet-concentraties en hoeveelheden.

CONCENTRATIE							
T _a	N	σ_{oy}	s _{oy}	σ_{ry}	s _{ry}	σ_{eq}	σ_r
1	1826	.0368	.0373	.0368	.0373	.0368	.0368
5	366	.0264	.0278	.0797	.0840	.0448	.0667
10	183	.0224	.0222	.0968	.0944	.0469	.0843
25	74	.0187	.0161	.1210	.1223	.0485	.1101
50	37	.0176	.0171	.1363	.1352	.0489	.1264
100	19	.0174	.0131	.1459	.1477	.0490	.1365

HOEEVEELHEID							
T _a	N	σ_{oy}	s _{oy}	σ_{ry}	s _{ry}	σ_{eq}	σ_r
1	1826	.0723	.0763	.0723	.0763	.0632	.0632
5	366	.0545	.0615	.1360	.1439	.0790	.1085
10	183	.0466	.0498	.1615	.1660	.0839	.1352
25	74	.0387	.0311	.1994	.2026	.0879	.1765
50	37	.0356	.0338	.2261	.2210	.0891	.2055
100	19	.0348	.0256	.2447	.2524	.0895	.2254

TABEL IV.4

Toetsing van de reconstructie (filtering en voorspelling) aan de hand van de gemeten debiet-waarden.

T _a	N	σ_{oy}	s _{oy}	σ_{ry}	s _{ry}	σ_{eq}	σ_r
1	1826	0.	0.	0.	0.	0.	0.
5	366	0.	0.	257.	244.	0.	257.
10	183	0.	0.	370.	399.	0.	370.
25	74	0.	0.	538.	565.	0.	538.
50	37	0.	0.	653.	639.	0.	653.
100	19	0.	0.	732.	733.	0.	732.

empirische standaarddeviaties s_{oy} en s_{ry} bepaald. Voor $T_a = 1$ dag zijn beide varianties identiek, omdat alle meetwaarden gefilterd zijn. Bij het debiet, waarvoor met de autocorrelatie geen meetfout waar te nemen is, is de variantie in het verschil tussen gemeten en gefilterde waarde gelijk aan nul, omdat de meetwaarden niet gecorrigeerd worden.

In de laatste twee kolommen van Tabel IV.1 tot en met IV.4 zijn de theoretisch bepaalde filterfout σ_{eq} en reconstructiefout σ_r weergegeven.

De afname van σ_{oy} bij toenemende T_a wordt veroorzaakt, doordat bij een langere aftasttijd de voorspelde waarden minder nauwkeurig worden en dus meer gecorrigeerd moeten worden (de versterkingsfactor k neemt toe). De toename van σ_{vy} is te verklaren uit het feit dat de voorspelfout met grotere aftasttijd toeneemt (verg. IV.14.b en IV.26).

De verschillen tussen theoretische en gemeten waarden nemen met grotere aftasttijden toe. Dit verschil zou veroorzaakt kunnen worden doordat voor de autocorrelatiefunctie bij de reconstructie een exponentiele vorm wordt aangenomen, terwijl de gevonden kromme wel van deze vorm afwijkt.

Indien de aftasttijd kleiner is dan 50 dagen blijken theoretische en experimentele waarden een goede overeenstemming te vertonen. Hieruit kan geconcludeerd worden, dat een eerste orde autoregressief model in het geval van real time controle voor de bestudeerde continue processen toegepast mag worden.

Dat de eerder beschreven methode van filteren voordeel kan hebben bij de toepassing op deze tijdsreeksen blijkt hieruit, dat de reconstructiefout bij een aftasttijd van 5 dagen voor ammonium en nitraat nog kleiner is dan de analysefout. Als de nauwkeurigheid, die vereist is om het verloop van de concentratie ammoniak of nitraat te volgen, niet groter behoeft te zijn, dan zonder filtering te bereiken zou zijn, dan kan hetzelfde resultaat bereikt worden door een keer per 5 dagen te meten en daarbij filtering en voorspelling toe te passen. Bij de nitriet concentratie blijkt een analyse per 5 dagen niet te volstaan om een reconstructiefout te krijgen, die beter is dan de analysefout.

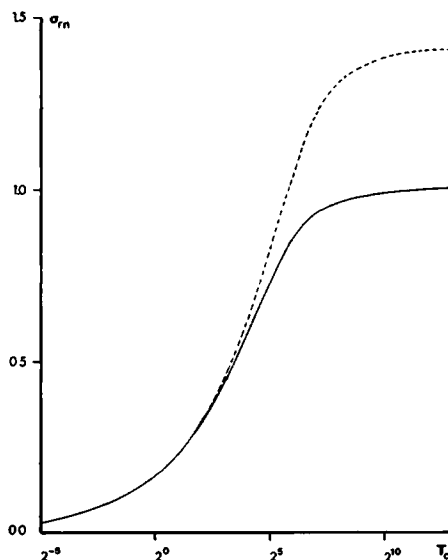
Is echter een grotere nauwkeurigheid vereist, dan die welke tot nu toe haalbaar was, dan kan door frekwent analyseren en filteren de reconstructiefout aanzienlijk gereduceerd worden.

De relatie tussen de genormeerde reconstructiefout σ_{rn} en de aftasttijd T_a is voor het debiet en voor de concentratie ammonium, nitraat en nitriet weergegeven in Fig. IV.2 tot en met IV.5. In deze figuren zijn steeds twee curven getekend: De getrokken curve geeft de genormeerde reconstructiefout weer als functie van de aftasttijd, indien bij de reconstructie gebruik is gemaakt van voorspelling en filtering. De gestippelde curve geeft dezelfde functie weer, maar nu indien niet gefilterd en/of voorspeld wordt (houdcircuit).

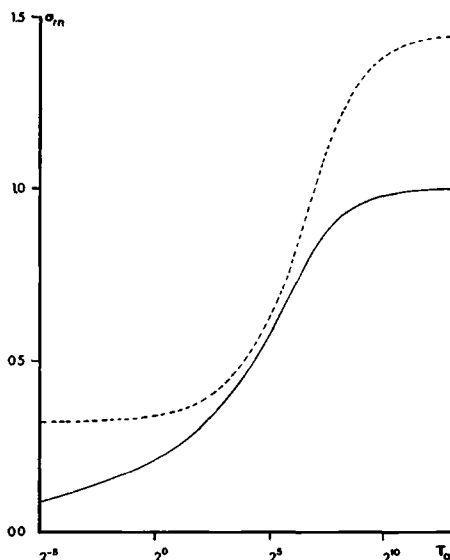
Voor elke aftasttijd T_a levert deze laatste methode een grotere reconstructiefout en is dus ongunstiger.

Voor de reconstructie van het verloop van het debiet (Fig. IV.2) blijken het houdcircuit en de filtering voor kleine aftasttijden bijna dezelfde reconstructiefouten op te leveren. Dit komt, omdat de meetfout op nul is gesteld en dat bij kleine aftasttijden de voorspelling met de autocorrelatiefunctie het houdcircuit

benadert. Voor grote aftasttijden nadert de genormeerde reconstructiefout bij voorspelling met de autocorrelatiefunctie tot 1, omdat bij grote T_a in feite de gemiddelde proceswaarde voorspeld wordt. Bij grote T_a waarden nadert de genormeerde reconstructiefout bij een houdcircuit tot $\sqrt{2}$.

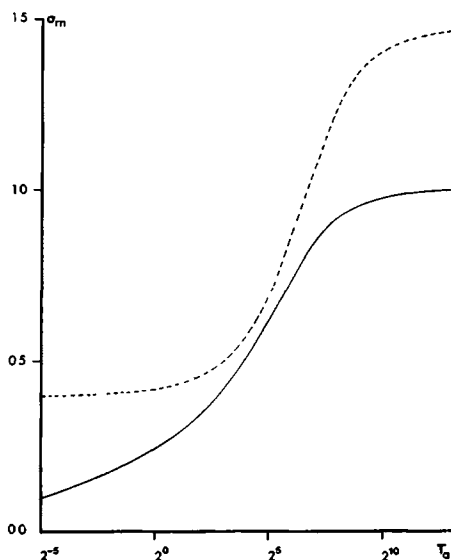


Figuur IV.2: Relatie tussen de genormeerde reconstructiefout σ_{Rn} en de aftasttijd T_a berekend voor het debiet. (T_a in dagen).
 — bij toepassing van filtering en voorspelling.
 ----- zonder filtering en bij toepassing van een houdcircuit.

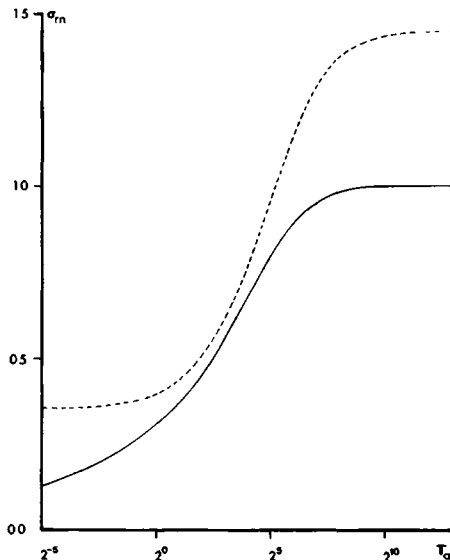


Figuur IV.3: Relatie tussen de genormeerde reconstructiefout σ_{Rn} en de aftasttijd T_a berekend voor de ammoniumconcentratie.

Voor de concentratie ammonium, nitraat en nitriet, waarvan de metingen wel van fouten zijn voorzien, neemt het verschil tussen de reconstructiefouten van beide methoden met afnemende aftasttijd toe (Fig. IV.3 t/m IV.5). Bij een aftasttijd van een uur zou met filtering een genormeerde reconstructiefout van 0.1 gehaald kunnen worden. Dit betekent dat bij zeer frequente metingen filtering grote voordelen kan opleveren. Anderzijds kan toepassing van deze methode voor reconstructie een besparing in het aantal benodigde analyses opleveren.



Figuur IV.4: Relatie tussen de genormeerde reconstructiefout σ_{rn} en de aftasttijd T_a berekend voor de nitraatconcentratie.



Figuur IV.5: Relatie tussen de genormeerde reconstructiefout σ_{rn} en de aftasttijd T_a berekend voor de nitrietconcentratie.

IV.3.2. Toepassing van de filtermethode op batchprocessen

In par III.3.2 zijn de parameters bepaald van een proces, bestaande uit de variaties in de zuurstofconcentratie bij de gisting van penicilline, en van de meetprocedure, die nodig is om deze concentraties te kunnen bepalen.

De standaarddeviatie van de analysemethode σ_z blijkt ongeveer even groot te zijn als de uit de procesparameters A en B te berekenen standaarddeviatie σ_x in de procesfluctuaties.

Indien hier dus niet van een techniek gebruik gemaakt zou worden om de meetfout te reduceren, zou de genormeerde reconstructiefout, ongeveer gelijk zijn aan 1.

De vraag is nu in hoeverre de beschreven filtermethode van nut kan zijn bij de procesreconstructie.

Bij de filtering wordt gebruik gemaakt van de procesparameters, die in Par. III.3.2 zijn bepaald. In tegenstelling tot de filtering van continue processen, kunnen als startparameters voor het filter niet het procesgemiddelde en de procesvariantie gebruikt worden, maar dienen de startparameters afzonderlijk te worden bepaald. Deze parameters zijn de meest waarschijnlijke beginwaarde (= 230) van het proces en de variantie (= 730) in de

begin waarde.

De eerste gefilterde waarde is een lineaire combinatie van $E(x(0))$ en de eerste meetwaarde $y(0)$, gemeten op het begintijdstip 0:

$$x_0(0) = E[x(0)] - k(0)\{E[x(0)] - y(0)\}$$

$$\text{waarin } k(0) = \frac{\sigma_x^2(0)}{\sigma_x^2(0) + \sigma_z^2} = 0.73$$

De volgende waarden worden steeds berekend door eerst een voorspelling te doen en deze te combineren met de meetwaarde. De meter wordt gemiddeld om de 8 tijdseenheden geijkt. Gedurende deze ijking worden geen meetwaarden geproduceerd en moet de voorspelde waarde als de beste schatting van de proceswaarden gebruikt worden.

In Fig. IV.6 zijn enkele realisaties weergegeven van het proces, met de gereconstrueerde proceswaarden. De gefilterde of gereconstrueerde waarden blijken veel minder snel te fluctueren dan de meetwaarden. Dit is ook te verklaren, omdat aangenomen is dat de afwijken ten gevolge van de analysemethode sneller fluctueren (met een kleinere tijdsconstante) dan de proceswaarden, die een grote tijdsconstante bevatten. Het blijkt ook dat het filter op plotselinge grote variaties (die waarschijnlijk door bijstellen van de meter veroorzaakt zijn) bijna niet reageert en langzame veranderingen (die bij een tijdsconstante gelijk aan 100 kunnen voorkomen) wel goed volgt. Wel ijlen de gefilterde waarden steeds na op de gemeten waarden. Dit is inherent aan de filterprocedure, omdat waarnemingen uit het verleden de reconstructie beïnvloeden. Tegelijkertijd met de berekening van de gefilterde of voorspelde waarden dient dan ook de standaarddeviatie in de gefilterde of voorspelde waarde te worden bepaald.

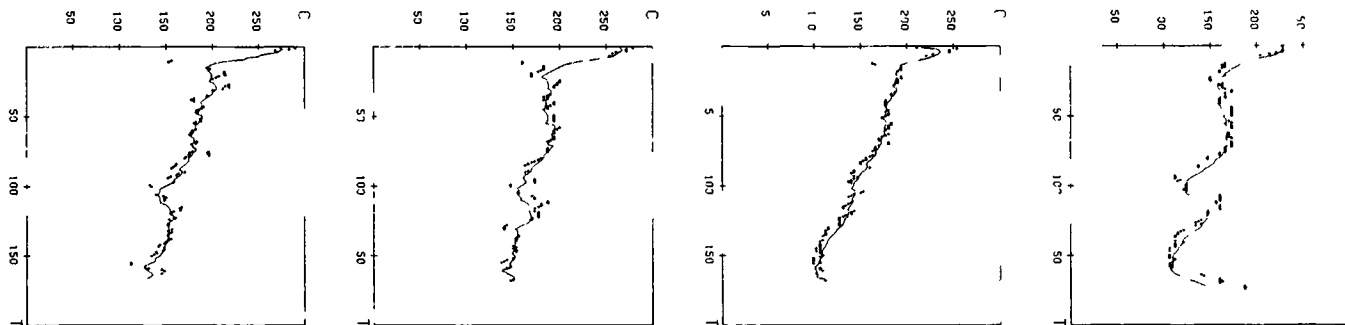
De standaarddeviatie in de gefilterde waarden $\sigma_0(t)$ is voor elke realisatie in het begin maximaal en wordt met toenemende duur van het proces kleiner. De reconstructievariantie wordt in dit voorbeeld bepaald door middeling van de varianties $\sigma_0^2(t)$ of $\sigma_v^2(t)$ over de tijd. De gemiddelde reconstructievariantie, bepaald over 50 beschikbare realisaties, bedraagt 36.

Door toepassing van het filter is de variantie in de schatting van de proceswaarden ongeveer met een factor 7 (van 272 naar 36) afgenomen.

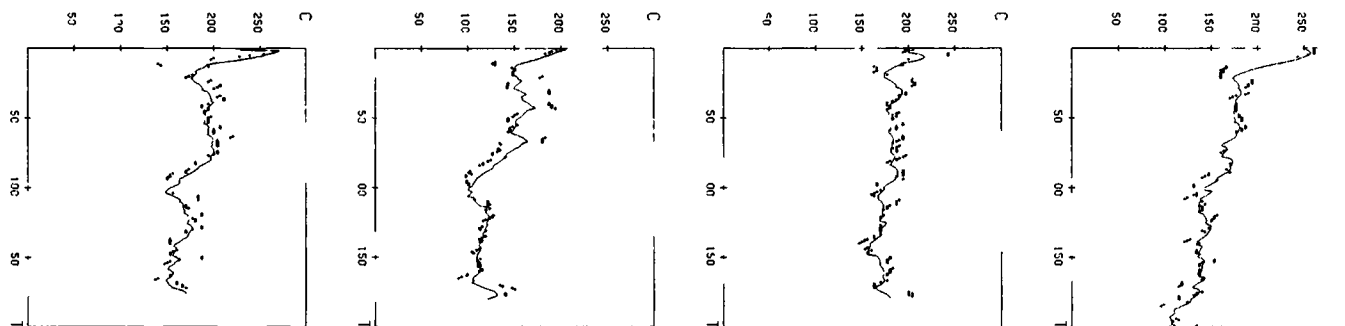
De genormeerde reconstructiefout bedraagt nu nog slechts 0.39 en de meetbaarheid is 0.92 geworden.

Om na te kunnen gaan of de reconstructie correct is verlopen, is de variantie in het verschil tussen de gemeten en de gefilterde waarden zowel theoretisch (verg. IV.37) als experimenteel bepaald. Beide waarden (resp. 236 en 247) blijken goed met elkaar overeen te komen. Het gemiddelde verschil blijkt -0.5 te zijn. Deze waarde wijkt niet significant van nul af.

Uit deze goede overeenstemming kan geconcludeerd worden, dat de in Par. III.3.2 geschatte parameters bruikbaar zijn voor filtering van de meetwaarden van de zuurstofconcentratie. De toepassing van de filtermethode blijkt bovendien een aanzienlijke reductie van de reconstructiefout op te leveren.



Figuur IV.6: Gemeten (....) en gereconstrueerde (—) waarden van de zuurstof concentratie (C) als functie van de tijd (T) bij een batchproces.



IV.4. De invloed van fouten in de geschatte proces- en analyse parameters op de reconstructie.

In Par. IV.2. is theoretisch afgeleid welke standaarddeviatie in de reconstructie te verkrijgen is als een bepaald analyseschema wordt toegepast. De reconstructie bestaat daarbij uit de filtering van de meetwaarden en de voorspelling van de niet gemeten proceswaarden uit de gefilterde waarden.

In Par. IV.3. is nagegaan wat de consequenties zijn van deze theorie op de in hoofdstuk II en III beschreven processen. Het is gebleken, dat door toepassing van filter- en voorspelmethode hetzij een reductie van de meetfout, hetzij een besparing van het aantal benodigde analyses verkregen kan worden.

Bij deze berekeningen is er echter vanuit gegaan, dat de gebruikte proces- en analyseparameters steeds met de werkelijke parameters van proces en analyse overeenkomen.

In de praktijk echter zijn de ware parameters alleen maar te schatten en zullen de geschatte waarden afwijken van de werkelijke parameters.

In een extreem geval zou het zelfs mogelijk kunnen zijn, dat de voor filtering en voorspelling gebruikte parameters zo sterk van de ware waarden afwijken, dat de gecorrigeerde waarden nog meer van de werkelijke proceswaarden af zullen wijken dan de oorspronkelijke meetwaarden. De filtermethode zou dan een averechtse werking hebben.

Weliswaar zijn de fouten in de schattingen meestal niet zo groot, dat dit effect op zal treden, maar het is toch noodzakelijk om met deze fouten rekening te houden, zeker als er conclusies getrokken worden over te verwachten besparingen in aantallen analyses.

De schattingsfout is in te calculeren door behalve de meest waarschijnlijke waarde van de reconstructie fout, die in par. IV.2 is berekend, ook een optimistische en een pessimistische waarde te berekenen.

In de literatuur is weinig over de invloed van fouten in de modelparameters op de filtering en voorspelling te vinden. Dit is wellicht te verklaren uit het feit dat deze technieken veel worden toegepast in de electronica, waarbij de processen zo snel verlopen, dat in betrekkelijk korte tijd (bijv. uren) een nauwkeurige schatting te verkrijgen is van de procesparameters en de meetmethoden.

Een veel gebruikte techniek om de problematiek van de fouten in parameterschattingen te omzeilen is de "updating" (GR73), waarbij na verloop van tijd de modelparameters bijgesteld worden. Een meer geavanceerde methode is de adaptieve filtering. Hierbij worden tegelijk met het reconstrueren van de proceswaarden de proces- en analyseparameters aangepast, door vergelijking van gemeten met voorspelde waarden (BE/5, BF/6).

De fouten die in de schattingen van de modelparameters voorkomen, kunnen veroorzaakt zijn door het feit dat het proces maar over een beperkte tijd is waargenomen. Voor de in hoofdstuk II onderzochte continue processen zijn de fouten in de geschatte parameters te kwantificeren met de formules in Par. II.1.4. Voor de in par. III.3.2 beschreven batchprocessen daarentegen is het niet mogelijk de fouten in de geschatte parameters te bepalen. De

enige mogelijkheid is om er van uit te gaan dat de 50 realisaties een representatief beeld geven van het verloop van de concentratie van opgeloste zuurstof bij de bereiding van penicilline. Is dit het geval, dan kunnen de in par. III.3.2. bepaalde parameters ook gebruikt worden voor filtering bij toekomstige batches.

In de literatuur (HF66) is de theorie over de invloed van foutieve parameters op de reconstructiefout bij het gebruik van een Kalmanfilter slechts uitgewerkt in de vorm van recursieve vergelijkingen.

Om optimalisering van een analyseschema mogelijk te maken, is het echter wenselijk om de reconstructiefout uit te kunnen schrijven als functie van de analyseparameters. In de volgende paragraaf wordt theoretisch afgeleid wat de invloed is van foutieve filter parameters op de reconstructiefout.

IV.4.1. Theorie.

Indien proces en analyse voldoen aan vergelijking III.7 en III.3 en het proces stabiel ($|A| < 1$) genoemd kan worden, zal de reconstructiefout ook bij foutieve parameters uiteindelijk een constante waarde bereiken. In de tot nu toe gegeven vergelijkingen is steeds aangenomen, dat de geschatte en ware parameters A, B, C en σ_z exact met elkaar overeenstemmen. In de volgende vergelijkingen zal een onderscheid gemaakt worden tussen geschatte en ware parameters met de volgende symbolen: a is de schatting van A, b van B, c van C en s_z van σ_z . De geschatte analysegevoeligheid wordt gelijk gesteld aan 1 en de ware gevoeligheid is G (zie appendix d). De filtervergelijking luidt dan:

$$x_o(t+T_a) = \{a^T x_o(t) + c \cdot (1 - a^T)\} \cdot (1 - k_{eq}) + k_{eq} \cdot y(t+T_a)$$

verg. IV.30.a.

Hierin wordt k_{eq} volledig door de geschatte parameters vastgelegd volgens verg. IV.15.

De afwijking tussen de optimale schatting en de werkelijke proceswaarde is dan (appendix d):

$$e_o(t+T_a) = x(t+T_a) - x_o(t+T_a) =$$

$$(1 - k_{eq}) a^T e_o(t) + \{(1 - k_{eq} G) A^T - (1 - k_{eq}) a^T\} \cdot x(t)$$

$$+ (1 - k_{eq} G) B \sum_{i=0}^{T_a-1} A^i u(t+T_a-1-i) - k_{eq} z(t+T_a)$$

$$+ (1 - k_{eq} G) C (1 - A^T) - (1 - k_{eq}) c (1 - a^T)$$

verg. IV.30.b.

De verwachtingswaarde $E(e_o)$ in dit verschil nadert uiteindelijk tot:

$$E[e_o] = \frac{(1 - k_{eq} G) C - (1 - k_{eq}) \{a^T C + c (1 - a^T)\}}{1 - (1 - k_{eq}) a^T}$$

verg. IV.31.

Indien de geschatte parameters met de werkelijke waarden overeenkomen is deze verwachtingswaarde nul.
De variantie in afwijkingen is volgens appendix d:

$$\sigma_{eo}^2 = \{(1 - (1 - k_{eq})^2 a^{2T})^{-1} \cdot \left[(1 - k_{eq} G)^2 \sigma_x^2 - (1 - k_{eq})^2 a^{2T} a \sigma_x^2 + \right. \\ \left. k_{eq}^2 \sigma_z^2 - \{(1 - k_{eq} G) A^T - (1 - k_{eq}) a^T\} \frac{2(1 - k_{eq}) a^T k_{eq} G \sigma_x^2}{1 - (1 - k_{eq}) (aA)^T} \right]$$

verg. IV.32.

Bij gelijkheid van geschatte en werkelijke parameters is deze variantie gelijk aan σ_{eq} in verg. IV.16.
Vanuit de gefilterde waarde worden de niet gemeten proceswaarden voorspeld volgens:

$$x_v(t+q) = a^q x_o(t) + c (1 - a^q)$$

verg. IV.33.a.

De verwachtingwaarde in het verschil tussen voorspelde en werkelijke waarde is:

$$E[e_v] = c - c - (c - c - E[e_o]) \cdot a^T \cdot \frac{1 - a^T}{T_a/t_x}$$

verg. IV.33.b.

De variantie in de afwijkingen tussen voorspelde en werkelijke waarden is volgens appendix d:

$$\sigma_{ev}^2 = \sigma_x^2 - 2 \{ \sigma_x^2 - \text{cov}(ex) \} \cdot a^T \cdot \frac{T_d \cdot T_d \cdot T_x \cdot t_x (1 - a^T \cdot A^T)}{T_a (T_x + t_x)} + \\ \{ \sigma_{eo}^2 + \sigma_x^2 - 2 \cdot \text{cov}(ex) \} \cdot a^{2T} \cdot \frac{1 - a^T}{2T_a/t_x}$$

verg. IV.34.

Indien de parameters exact bekend zijn is $E(e_v) = 0$ en σ_{ev} gelijk aan de waarde in verg. IV.18.
Als criterium voor een goede of slechte reconstructie is in Par. IV.2. de genormeerde reconstructiefout of de meetbaarheid voorgesteld. Worden de varianties in verg. IV.32 en IV.34 door de procesvariantie gedeeld dan is in deze uitdrukkingen de

procesvariatie nog slechts in het quotient σ_z^2/σ_x^2 terug te vinden.

Om de juistheid van de hier afgeleide formules te toetsen is een proces met daarop gesuperponeerd analyseruis gesimuleerd. De voor de simulatie gebruikte procesparameters zijn $A = 0.9917$; $B = 0.24$; $C = 3.07$ en de analysestandaarddeviatie is $\sigma_z = 0.62$. Er zijn 5 processen gesimuleerd elk ter lengte van 1826 tijdseenheden (een periode van 5 jaar). De werkwijze van filtering en voorspelling is volgens verg. IV.13 en IV.14 toegepast op de gesimuleerde meetwaarden. De voor filtering en voorspelling gebruikte parameters wijken af van de voor de simulatie gebruikte (dus werkelijke) parameters.

TABEL IV.5

Bepaling van de invloed van de fouten in geschatte proces- en analyseparameters op de reconstructiefout.

Als ware proces- en analyseparameters zijn gebruikt:

$A = 0.9917$; $B = 0.2404$; $C = 3.07$ en $\sigma_z = 0.62$.

De met behulp van de in paragraaf IV.4.1 beschreven theorie berekende verwachtingswaarde $E(e_v)$ en standaarddeviatie σ_{ev} in de afwijkingen tussen werkelijke en gereconstrueerde waarden zijn vergeleken met de overeenkomstige waarden van \bar{e}_v en s_{ev} , die verkregen zijn door discrete simulatie.

geschatte parameters				T_a	σ_{ev}	s_{ev}	$E(e_v)$	\bar{e}_v
a	b	c	s_z					
.9917	.2404	13.07	0.62	1	0.348	0.348	-.177	-.200
.9917	.4808	3.07	0.62	1	0.392	0.396	0.0	-.020
.9917	.2404	3.07	0.92	1	0.364	0.362	0.0	-.027
.97	.2404	3.07	0.62	1	0.383	0.389	0.0	-.027
.9917	.2404	13.07	0.62	10	0.697	0.679	-.744	-.785
.9917	.4808	3.07	0.62	10	0.727	0.682	0.0	-.037
.9917	.2404	3.07	0.92	10	0.716	0.652	0.0	-.054
.97	.2404	3.07	0.62	10	0.724	0.691	0.0	-.072

In tabel IV.5 zijn de resultaten weergegeven van de resultaten van de filtering en voorspelling. In de eerste vier kolommen van deze tabel is weergegeven welke (geschatte) parameters voor filtering en voorspelling gebruikt zijn. In de vijfde kolom is de aftasttijd weergegeven. In de volgende kolommen zijn de met behulp van verg. IV.33 en IV.34 theoretisch bepaalde gemiddelde waarde $E(e_v)$ en standaarddeviatie σ_{ev} in de afwijkingen tussen gereconstrueerde waarden en meetwaarden vergeleken met de overeenkomstige via simulatie verkregen empirische waarden. De theoretische en waargenomen waarden stemmen goed met elkaar overeen.

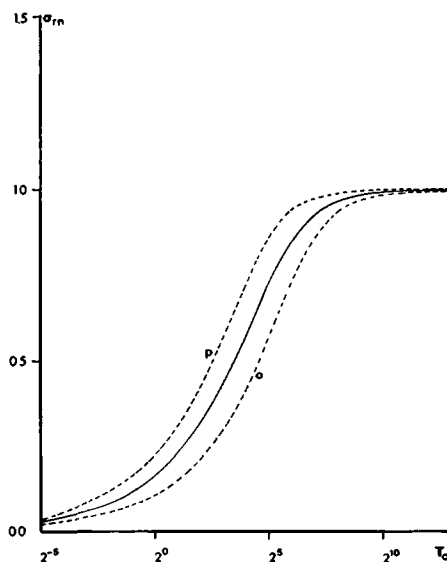
Verg. IV.31 tot en met IV.34 kunnen dus inderdaad gebruikt worden om de invloed van fouten in de geschatte modelparameters op de standaarddeviatie in de reconstructie te berekenen.

IV.4.2. Schatting van de reconstructiefout voor reele continue processen.

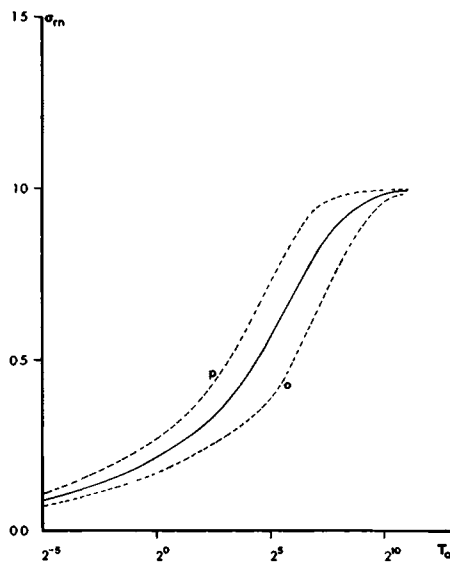
Voor toepassing van de beschreven theorie wordt gebruik gemaakt van de genormeerde reconstructiefout. Deze grootheid geeft namelijk aan welke fractie van de procesfluctuaties met een bepaald analyse schema niet gereconstrueerd kan worden.

De genormeerde waarde, die is af te leiden uit verg. IV.32 en IV.34, wordt volledig bepaald door de geschatte parameters, waaruit k_{eq} te berekenen is, en verder door de werkelijke verhouding van de analyse- en processtandaarddeviatie, en de werkelijke autocorrelatie (parameter A) of tijdsconstante (parameter τ_x) van het proces.

In par. IV.3 is nagegaan hoe de genormeerde reconstructiefout varieert met de aftasttijd, de dode tijd en monstername tijd, als geschatte en ware parameters gelijk zijn. Door rekening te houden met de fouten in de geschatte parameters kan bepaald worden tussen welke grenzen deze genormeerde reconstructiefout kan liggen.



Figuur IV.7: De meest waarschijnlijke waarde (—), de pessimistische (p) en optimistische (o) waarde van de reconstructiefout σ_{rm} als functie van de aftasttijd T_a (in dagen) berekend voor het debiet.



Figuur IV.8: De meest waarschijnlijke waarde (—), de pessimistische (p) en optimistische (o) waarde van de reconstructiefout σ_{rm} als functie van de aftasttijd T_a (in dagen) berekend voor de ammoniumconcentratie.

De grenzen worden berekend door in de formules IV.32 en IV.34 voor de werkelijke tijdsconstante T_x en de parameter $A = \exp(-1/\tau_x)$ de boven- of de ondergrens, die in tabel II.10 zijn weergegeven, te substitueren. Verder wordt de invloed van fouten in de schatting van σ_z/σ_x nagegaan. Deze verhouding kan bepaald worden uit de in par II.1.3 gedefinieerde grootheid q , die met behulp van auto- of kruiscorrelatie te schatten is. Bij de bepaling van dit effect wordt de met autocorrelatie bepaalde verhouding σ_z/σ_x als de geschatte waarde beschouwd, terwijl de met kruiscorrelatie verkregen verhouding als werkelijke waarde wordt beschouwd. Op deze wijze kan worden bepaald welke fout gemaakt wordt door de uit de autocorrelogrammen bepaalde verhouding te nemen.

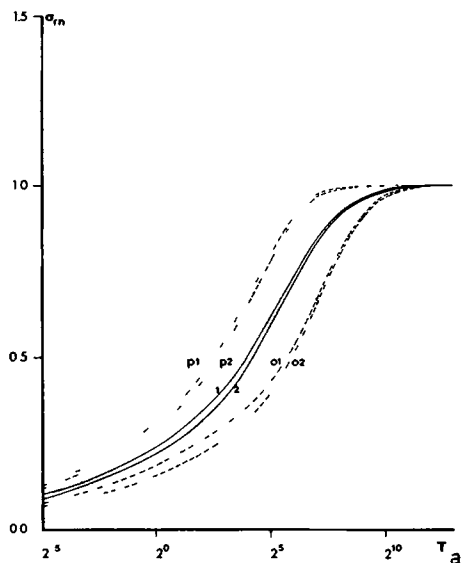
De effecten ten gevolge van fouten in de geschatte parameters zijn onderzocht voor het debiet en de concentratie van ammonium-, nitraat- en nitrietionen in de Rijn.

In Fig. IV.7 is de relatie tussen de aftasttijd enerzijds en de meest waarschijnlijke, de optimistische en de pessimistische waarde van de reconstructiefout anderzijds uitgezet voor het debiet. Omdat in het debiet volgens par. II.3.2. de meetfout niet significant is, is in deze grafiek alleen de schatting van de procesparameter A of de daaruit af te leiden tijdsconstante T_x van belang. De reconstructiefout neemt steeds af met afnemende aftasttijd. De pessimistische waarde van de standaarddeviatie is bij aftasttijden kleiner dan 10 dagen ongeveer tweemaal zo groot als de optimistische waarde. Een goede reconstructie (d.w.z. de relatieve standaarddeviatie is kleiner dan 0.5) wordt bereikt bij tenminste een meting per 8 dagen.

In Fig. IV.8 zijn dezelfde relaties uitgezet voor de concentratie ammonium, alleen voor een verhouding σ_z/σ_x van 0.33, die bepaald is uit het autocorrelogram. Indien als de ware verhouding σ_z/σ_x de uit het kruiscorrelogram afgeleide waarde van 0.31 gebruikt wordt, blijken de curven samen te vallen met de in figuur IV.8 weergegeven curven. Uit de grafiek blijkt, dat bij kleine aftasttijden (minder dan 2 dagen) de reconstructiefout in het pessimistische geval nog kleiner is dan de fout, die wordt verkregen bij continue meting zonder filtering. Bij vier metingen per dag blijkt in het pessimistische geval een verbetering met een factor 2, in het meest waarschijnlijke geval met een factor 2,5 en in het optimistische geval met een factor 3 in de reconstructiefout verkregen te worden door toepassing van de filtering. Zonder deze filtering zou elke meting in viervoud uitgevoerd moeten worden om tot eenzelfde nauwkeurigheid te komen. Indien dagelijks eenmaal gemeten zou worden zonder filtering en met houdcircuit als voorspeller, zou de reconstructiefout hetzelfde zijn, als met gebruik van filtering en voorspelling bij een meting in de drie dagen in het pessimistische of een meting in de 19 dagen in het optimistische geval. Voor een "goede" reconstructie, dat wil zeggen bij een genormeerde reconstructiefout kleiner dan 0.5 is een meting per 8 dagen toereikend.

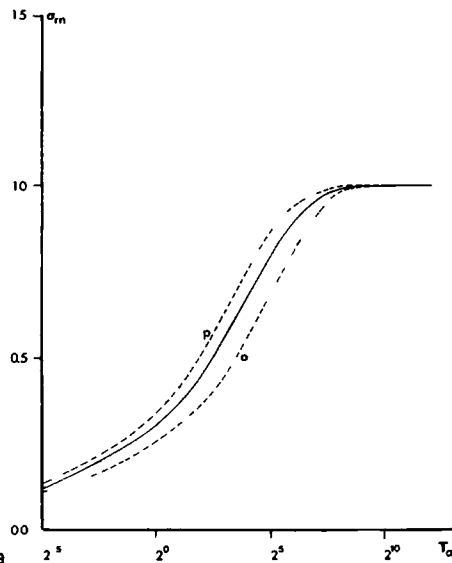
Fig. IV.9 geeft het verloop van de genormeerde reconstructiefout weer voor de nitraatconcentratie. De meest waarschijnlijke, de pessimistische en optimistische relaties zijn berekend voor twee verhoudingen van σ_z/σ_x , namelijk 0.40 en 0.31. Hoewel te constateren is dat bij een verhouding σ_z/σ_x van 0.31 filtering

tot een geringere reductie in de reconstructiefout leidt dan een verhouding σ_z/σ_x van 0.40, blijkt, dat in beide gevallen bij aftasttijden kleiner dan een dag een kleinere reconstructiefout wordt verkregen dan bij continu meten zonder het gebruik van filtering. Indien dagelijks gemeten zou worden en filtering noch voorspelling toegepast zouden worden, dan zou de reconstructiefout niet beter zijn, dan bij een meting in de twee dagen in het pessimistische of een meting in de 25 dagen in het optimistische geval, waarbij wel gebruik gemaakt zou worden van de reconstructie. Bij vier metingen per dag zal de reconstructiefout met een factor 1.5 door de filtering en voorspelling verbeterd worden. Zonder deze techniek zouden alle metingen tenminste in duplo uitgevoerd moeten worden om deze verbetering te krijgen. Het verloop van de nitraatconcentratie is "goed" te reconstrueren bij een meting per vijf dagen.



Figuur IV.9: De meest waarschijnlijke waarde (—), de pessimistische (p) en optimistische (o) waarde van de reconstructiefout σ_{rn} als functie van de aftasttijd T_a (in dagen) berekend voor de nitraatconcentratie.

Elke kromme is berekend voor twee waarden van $\alpha = \sigma_z^2/(\sigma_x^2 + \sigma_z^2)$, namelijk 0,40 (kurven 1, p1 en o2) en 0,31 (kurven 2, p2 en o2).



Figuur IV.10: De meest waarschijnlijke waarde (—), de pessimistische (p) en optimistische (o) waarde van de reconstructiefout σ_{rn} als functie van de aftasttijd T_o (in dagen) berekend voor de nitrietconcentratie.

In Fig. IV.10. is het verloop van de pessimistische, meest waarschijnlijke en optimistische waarde van de reconstructiefout weergegeven als functie van I_a voor de nitrietconcentratie. Om met zekerheid een reconstructiefout te bereiken die lager is dan de meetfout is het nodig om meer dan eenmaal per dag te meten. Om een genormeerde reconstructiefout van minder dan 0.5 te bereiken is hoogstens een meting per vier dagen noodzakelijk. Bij vier metingen per dag kan de reconstructiefout via filtering en voorspelling ongeveer met een factor 1.5 verbeterd worden. Uit Figuur IV.7 tot en met IV.10 blijkt, dat vooral de fout in de schatting van de procesparameter A van invloed is op de genormeerde reconstructiefout. De verhouding σ_z/σ_x is beduidend minder van invloed. De invloed ten gevolge van de schattingsfouten neemt af bij kleinere aftasttijden. Schijnbaar neemt de invloed ook af bij zeer grote aftasttijden. In dit geval echter zal de gemiddelde afwijking tussen werkelijke en geschatte waarden zeer groot kunnen worden (verg. IV.33.b).

Ondanks de fouten in deze parameters zal de toepassing van filter- en voorspeltechnieken altijd een verbetering in de nauwkeurigheid brengen ten opzicht van een houdcircuit. Indien frekwent gemeten wordt kan een reconstructiefout bereikt worden die kleiner is dan de analysefout. Indien volstaan kan worden met een "goede" reconstructie (bijvoorbeeld genormeerde reconstructiefout kleiner dan 0.5), is het ook in het pessimistische geval voor alle onderzochte variabele mogelijk het aantal metingen te reduceren.

IV.5. Conclusies.

In dit hoofdstuk* is beschreven welke technieken gebruikt kunnen worden om het verloop van een proces real time te kunnen vervolgen. Gebruik makend van een filtermethode (par. IV.2) is het mogelijk om meetwaarden te corrigeren tot een betere schatting van de werkelijke proceswaarden. Niet gemeten proceswaarden zijn met behulp van de autocorrelatie te voorspellen vanuit de laatste gecorrigeerde meetwaarde. De werkwijze van filtering en voorspelling gezamenlijk wordt reconstructie genoemd. De kwaliteit van de reconstructie is te kwantificeren door de standaarddeviatie in de afwijkingen tussen gereconstrueerde en werkelijke proceswaarden (de reconstructiefout). Deze standaarddeviatie is theoretisch te berekenen als de parameters A, B en C van het proces, de standaarddeviatie σ_z in de analyse (zie par. III.1) en de parameters T_a , T_d en T_m gegeven zijn (par. IV.2). Omdat de proces- en analyseparameters in dit onderzoek uit een beperkte tijdsreeks geschat moeten worden, moet bij de vergelijking van verschillende meetschema's rekening gehouden worden met de fouten in de geschatte parameters. Pessimistische en optimistische waarden voor de reconstructiefout zijn theoretisch te berekenen, als de fouten in de geschatte parameters, die voor filtering en voorspelling gebruikt worden, te kwantificeren zijn.

Voor de in hoofdstuk II bestudeerde procesvariabelen kan het volgende geconcludeerd worden:

- 1.-Indien de gewenste nauwkeurigheid in de reconstructie groter is dan de nauwkeurigheid van de analyseprocedure, dan dient frequent gemeten te worden en tevens van filtering gebruik gemaakt te worden. Bij vier metingen per dag kan de analysestandaarddeviatie bij de ammoniumconcentratie met een factor 2, bij de nitraatconcentratie met een factor 1.5 en bij de nitriet concentratie met een factor 1.5 (in het pessimistische geval) verbeterd worden.
- 2.-Indien een genormeerde reconstructiefout van 0.5 volstaat voor real time controle, dan is voor de ammoniumconcentratie hoogstens een meting per 8 dagen nodig, voor de nitraatconcentratie een meting in de 6 dagen, voor de nitrietconcentratie een meting in de 4 dagen en voor het debiet een meting in de 6 dagen.
- 3.-In alle gevallen is het beter om van filtering en voorspelling gebruik te maken dan van een houdcircuit.

Voor de in hoofdstuk III beschreven batchprocessen kan de meetfout (die in dezelfde orde van grootte is als de processtandaarddeviatie) met een factor 2.7 gereduceerd worden. Voor deze processen kon echter niet nagegegaan worden met welke nauwkeurigheid de proces- en analyseparameters bekend zijn.

APPENDIX A.

Gegeven een stabiel eerste orde autoregressief proces, dat wil zeggen een proces, dat voldoet aan de vergelijkingen III.7 met $|A| < 1$. Gevraagd is nu welke lineaire combinatie van n equidistante meetwaarden, verkregen van tijd $t - \delta t - n$ tot $t - \delta t$, de optimale is om de proceswaarde op tijd t te voorspellen.

De lineaire combinatie is weergegeven in verg. IV.1; gevraagd zijn de parameters $q(0)$ t/m $q(n-1)$. Indien de meetwaarden foutloos zijn, gaat verg. IV.1 over in:

$$x_v(t) - E[x] = \sum_{i=0}^{n-1} q(i) \{x(t-\delta t-i) - E[x]\}$$

De verwachtingswaarde in de afwijking tussen voorspelde en werkelijke proceswaarde op tijd t is:

$$\begin{aligned} E[x_v(t) - x(t)] &= \\ E\left[\sum_{i=0}^{n-1} q(i) \{x(t-\delta t-i) - E(x)\} - \{x(t) - E(x)\}\right] &= \\ \sum_{i=0}^{n-1} q(i) E[x(t-\delta t-i) - E(x)] - E[x(t) - E(x)] &= 0 \end{aligned}$$

Voor stationaire processen geldt $E(x(t) - E(x)) = 0$ voor alle t , zodat de verwachte afwijking tussen voorspelde en werkelijke waarde nul is en de voorspeller zuiver is.

De variantie in de schatting wordt gegeven door:

$$\begin{aligned} E[x_v(t) - x(t)]^2 &= \\ E\left[\sum_{i=0}^{n-1} q(i) \{x(t-\delta t-i) - E(x)\} - \{x(t) - E(x)\}\right]^2 &= \\ E\left[\sum_{i=0}^{n-1} q(i) \{x(t-\delta t-i) - E(x)\} \cdot \sum_{j=0}^{n-1} q(j) \{x(t-\delta t-j) - E(x)\} \right. \\ &\quad \left. - 2 \cdot E[\{x(t) - E(x)\} \cdot \sum_{i=0}^{n-1} q(i) \{x(t-\delta t-i) - E(x)\}] + E[x(t) - E(x)]^2\right] = \\ \sum_{i=0}^{n-1} \sum_{j=0}^{n-1} q(i) q(j) E[\{x(t-\delta t-i) - E(x)\} \cdot \{x(t-\delta t-j) - E(x)\}] &= \\ -2 \cdot \sum_{i=0}^{n-1} q(i) E[\{x(t) - E(x)\} \cdot \{x(t-\delta t-i) - E(x)\}] + E[x(t) - E(x)]^2 &= \end{aligned}$$

Met behulp van verg. III.11 en III.12 volgt:

$$\begin{aligned} E[x_v(t) - x(t)]^2 &= \\ \sigma_x^2 - 2 \cdot \sigma_x^2 \cdot \sum_{i=0}^{n-1} q(i) A^{\delta t+i} + \sigma_x^2 \cdot \sum_{i=0}^{n-1} \sum_{j=0}^{n-1} q(i) q(j) A^{|i-j|} &= \end{aligned}$$

Dit is vergelijking IV.2.

De optimale lineaire combinatie kan nu verkregen worden door de

$E(x)$ gelijk is aan nul, dan geldt voor de variantie in de geschatte waarden:

$$E[x_{er}(t)]^2 = \gamma^2 \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} \beta^{i+j} E[y(t-i) y(t-j)] =$$

$$\gamma^2 \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} \beta^{i+j} \{E[x(t-i) x(t-j)] + E[z(t-i) z(t-j)] +$$

$$E[x(t-i) z(t-j)] + E[z(t-i) x(t-j)]\}$$

De meetruis $z(t)$ is niet gecorreleerd met de proceswaarden $x(t)$, en heeft een diracfunctie als autocorrelatiefunctie en een standaarddeviatie σ_z . De standaarddeviatie van het proces is σ_x . Gebruik makend van de definitie van de autocorrelatiefunctie en verg. III.11 en III.12 volgt:

$$E[x_{er}(t)]^2 = \gamma^2 \sigma_x^2 \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} \beta^{i+j} A^{|i-j|} + \gamma^2 \sigma_z^2 \sum_{i=0}^{\infty} \beta^{2i} =$$

$$\gamma^2 \sigma_x^2 \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} \beta^{i+j} A^{i-j} + \gamma^2 \sigma_x^2 \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=i+1}^{\infty} \beta^{i+j} A^{j-i} + \gamma^2 \sigma_z^2 \sum_{i=0}^{\infty} \beta^{2i} =$$

$$\frac{\gamma^2 \sigma_x^2}{1 - \beta/A} \left(\frac{1}{1 - \beta A} - \frac{\beta/A}{1 - \beta^2} \right) + \frac{\beta A}{1 - \beta A} \frac{1}{1 - \beta^2} + \frac{\gamma^2 \sigma_z^2}{1 - \beta^2} =$$

$$\frac{\sigma_x^2 (1 - \beta) (1 + \beta A)}{(1 - \beta A) (2 - \gamma)} + \frac{\gamma \sigma_z^2}{2 - \gamma}$$

Voor de covariantie tussen proceswaarden $x(t)$ en geschatte waarden $x_{er}(t)$ geldt:

$$E[x(t) x_{er}(t)] = \gamma \sum_{i=0}^{\infty} \beta^i E[x(t) y(t-i)] =$$

$$\gamma \sum_{i=0}^{\infty} \beta^i E[x(t) x(t-i)] + E[x(t) z(t-i)] =$$

$$\gamma \sigma_x^2 \sum_{i=0}^{\infty} \beta^i A^i = \frac{\gamma \sigma_x^2}{1 - \beta A}$$

Voor de variantie in de afwijkingen tussen werkelijke en geschatte waarden geldt dan:

$$\sigma_{er}^2 = \frac{\sigma_x^2 (1 - \beta) (1 + \beta A)}{(1 - \beta A) (2 - \gamma)} + \frac{\gamma \sigma_z^2}{2 - \gamma} - \frac{2 \gamma \sigma_x^2}{1 - \beta A} + \sigma_x^2$$

Uitwerking met $\gamma = 1 - \beta$ geeft:

$$\sigma_{er}^2 = \sigma_x^2 \frac{2 \beta^2 (1 - A)}{(1 + \beta) (1 - \beta A)} + \sigma_z^2 \frac{1 - \beta}{1 + \beta}$$

Deze vergelijking is identiek aan verp. IV.6.

De variantie is bepalend voor de werking van het filter. Een grote variantie betekent dat het filter de werkelijkheid slecht

benadert, terwijl een kleine variantie aangeeft dat het filter wel goede schattingen mogelijk maakt. Meestal kan de variantie niet elke gewenste waarde krijgen, maar is er een minimum, dat gevonden kan worden door differentiëren naar β en gelijkstelling van de afgeleide aan nul. De afgeleide naar β is:

$$\frac{d\sigma_{er}^2}{d\beta} = 2\sigma_x^2 (1-A) \left[\frac{\beta^2}{1+\beta} \cdot \frac{A}{(1-\beta A)^2} + \frac{1}{1-\beta A} \cdot \frac{2\beta + \beta^2}{(1+\beta)^2} \right] - \sigma_z^2 \frac{2}{(1+\beta)^2}$$

Deze vergelijking kan onder voorwaarde dat $1-\beta A > 0$ en $1-A > 0$, vereenvoudigd worden tot:

$$\beta(2 - \beta A + \beta) - K(1 - \beta A)^2 = 0 \text{ met } K = \frac{\sigma_z^2}{\sigma_x^2} \frac{1}{1-A}$$

Van de twee mogelijke oplossingen is steeds maar een oplossing bruikbaar namelijk: verg. IV.7.

Dezelfde werkwijze is gebruikt bij verg. IV.8 tot en met IV.10. Het enige verschil tussen de berekeningen van σ_{er} en σ_{ev} ligt in de berekening van de covariantie term:

$$E[x(t) x_{ev}(t)] = \gamma \sum_{i=0}^{\infty} \beta^i E[x(t) y(t-i-1)] = \gamma \sum_{i=0}^{\infty} \beta^i A^{i+1} = \sigma_x^2 \frac{\gamma A}{1-\beta A}$$

zodat

$$\sigma_{ev}^2 = \sigma_x^2 - 2 E[x(t) x_{ev}(t)] + E[x_{ev}(t)]^2$$

resulteert in verg. IV.9.

APPENDIX C

Bepaling van de invloed van de monstergrootte T_m op de reconstructiefout.

Het verschil tussen de gefilterde waarde $x_o(t)$ en de werkelijke waarde $x(t)$ is:

$$e(t) = x(t) - x_o(t)$$

Substitutie van de filtervergelijkingen IV.13 en IV.14 bij een aftasttijd T_a geeft voor de toestand, waarbij $k(t)$ een constante waarde k_{eq} heeft bereikt:

$$e(t) = x(t) - A^{T_a} x_o(t-T_a) + k_{eq} \{A^{T_a} x_o(t-T_a) - y(t)\}$$

Hierin is $y(t)$ de meetwaarde op tijd t . Deze meetwaarde is afkomstig van de gemiddelde samenstelling van een monster, dat over de periode van $t-T_m$ tot t verzameld is.

Op deze gemiddelde waarde is nog de meetfout $z(t)$ gesuperponeerd, zodat:

$$y(t) = \frac{1}{T_m} \int_0^T x(t-q) dq + z(t) = x_m(t) + z(t)$$

Substitutie in de voorlaatste vergelijking geeft

$$e(t) = x(t) - k_{eq} x_m(t) - (1 - k_{eq}) A^T x_0(t-T_a) - k_{eq} z(t)$$

of

$$e(t) = k_{eq} \{x(t) - x_m(t)\} + (1 - k_{eq}) \{x(t) - A^T x_0(t-T_a)\} - k_{eq} z(t)$$

Voor stabiele eerste orde autoregressieve processen zijn de verwachtingswaarden van de drie termen in het rechterdeel van de vergelijking gelijk aan nul, zodat de verwachtingswaarde van $e(t)$ ook nul is, en de zuiverheid van de schatter door de monstergrootte niet wordt aangetast.

De variantie in de afwijkingen $e(t)$ is dan:

$$E[e(t)]^2 = k_{eq}^2 E[x(t) - x_m(t)]^2 + (1 - k_{eq})^2 E[x(t) - A^T x_0(t-T_a)]^2 + k_{eq}^2 E[z(t)]^2$$

Hierin is volgens verg. IV.14 te substitueren:

$$E[x(t) - A^T x_0(t-T_a)]^2 = A^{2T_a} E[e(t-T_a)]^2 + \sigma_x^2 [(1 - A^{2T_a})]$$

In hoofdstuk VI is afgeleid, dat geldt:

$$E[x(t) - x_m(t)]^2 = \sigma_x^2 \left\{ 1 - \frac{2T_x}{T_m} \left(\frac{T_x}{T_m} - \frac{T_x + T_m}{T_m} A^{T_m} \right) \right\}$$

zodat:

$$E[e(t)]^2 = k_{eq}^2 \sigma_x^2 \left\{ 1 - \frac{2T_x}{T_m} \left(\frac{T_x}{T_m} - \frac{T_x + T_m}{T_m} A^{T_m} \right) \right\} + k_{eq}^2 \sigma_z^2 + (1 - k_{eq})^2 A^{2T_a} E[e(t-T_a)]^2 + (1 - k_{eq})^2 \sigma_x^2 (1 - A^{2T_a})$$

Voor stabiele en stationaire processen en een constante analysestandaarddeviatie bereikt de variantie in $e(t)$ een constante waarde, die te bepalen is door te stellen dat:

$$\sigma_{eq,m}^2 = E[e(t)]^2 = E[e(t-T_a)]^2$$

Substitutie van deze vergelijking in de voorlaatste maakt het mogelijk om $\sigma_{eq,m}^2$ op te lossen: verg. IV.21. Voor $T_m = 0$ blijkt $\sigma_{eq,m}$ in verg IV.20 identiek te zijn aan σ_{eq} in verg. IV.16.

APPENDIX D

Gegeven een stabiel eerste orde autoregressief proces, waarvan de werkelijke parameters zijn A , B en C . De uit een beperkte tijdreeks geschatte parameters zijn \hat{a} , \hat{b} en \hat{c} . De waarnemingsvergelijking is in werkelijkheid $y(t) = G x(t) + z(t)$, waarin G de ware gevoeligheid van de analyseprocedure is. De standaarddeviatie in de analyse bedraagt σ_z . De geschatte gevoeligheid is door ijking omgerekend tot 1 en de geschatte standaarddeviatie van de analyse is s_z . (G geeft dus in feite de verhouding aan tussen de werkelijke en de geschatte gevoeligheid van de analyseprocedure).

Bij toepassing van het kalmanfilter op meetwaarden kunnen alleen bekende (geschatte) parameters gebruikt worden. Met behulp van verg. IV.13 en IV.14 kan de filtervergelijking uitgeschreven worden tot verg. IV.30.a. In deze vergelijking zijn alleen de geschatte parameters verwerkt. De versterkingsfactor k_{eq} wordt dan volledig bepaald door de geschatte proces- en analyseparameters.

Voor de afwijkingen tussen gefilterde en werkelijke proceswaarden geldt:

$$\begin{aligned} e_o(t+T_a) &= x(t+T_a) - x_o(t+T_a) = \\ &= x(t+T_a) - a^T x_o(t) - c(1 - a^T) \\ &+ k_{eq} \{a^T x_o(t) + c(1 - a^T) - y(t + T_a)\} \end{aligned}$$

Invullen van de model vergelijkingen:

$$x(t+T_a) = A^T x(t) + B \sum_{i=0}^{T_a-1} A^i u(t+T_a-1-i) + C(1 - A^T)$$

$$y(t) = G x(t) + z(t)$$

geeft verg. IV.30.b.

Voor de gemiddelde afwijking tussen gefilterde en werkelijke waarde geldt bij $F(x(t)) = C$:

$$\begin{aligned} E[e_o(t+T_a)] &= (1 - k_{eq}) a^T E[e_o(t)] + (1 - k_{eq}G) C \\ &- (1 - k_{eq}) \{C a^T + c(1 - a^T)\} \end{aligned}$$

Deze verwachtingswaarde bereikt een constante waarde, die te berekenen is door:

$$E[e_o] = E[e_o(t+T_a)] = E[e_o(t)]$$

te substitueren in de voorlaatste vergelijking. Het resultaat is weergegeven in verg. IV.31.

Indien de geschatte parameters overeenkomen met de ware parameters geldt $F(e_o) = 0$.

Voor de variantie in de afwijkingen tussen gemeten en gefilterde waarden geldt:

$$\begin{aligned}
 E [e_o(t+T_a) - E\{e_o(t+T_a)\}]^2 = & \\
 & E \left[(1 - k_{eq}) a^{T_a} \{e_o(t) - E\{e_o(t)\}\} \right. \\
 & + \{(1 - k_{eq}G) A^{T_a} - (1 - k_{eq}) a^{T_a}\} \{x(t) - C\} \\
 & + (1 - k_{eq}G) B \sum_{i=0}^{T_a-1} A^i u(t+T_a-1-i) - k_{eq} z(t+T_a) \left. \right]^2 = \\
 & (1 - k_{eq})^2 a^{2T_a} E [e_o(t) - E\{e_o(t)\}]^2 \\
 & + \{(1 - k_{eq}G) A^{T_a} - (1 - k_{eq}) a^{T_a}\}^2 E [x(t) - C]^2 \\
 & + (1 - k_{eq}G)^2 B^2 \sum_{i=0}^{T_a-1} A^{2i} E [u(t+T_a-1-i)]^2 + k_{eq}^2 E [z(t+T_a)]^2 \\
 & + 2(1 - k_{eq}) a^{T_a} \{(1 - k_{eq}G) A^{T_a} - (1 - k_{eq}) a^{T_a}\} a^{T_a} \text{COV}(ex)
 \end{aligned}$$

De laatste term is de enige kruisterm, die niet altijd gelijk is aan nul. Hiertoe wordt $\text{COV}(ex)$ gedefinieerd:

$$\text{COV}(ex) = E[\{e_o(t) - E\{e_o(t)\}\}\{x(t) - C\}]$$

De variantie in de afwijkingen bereikt eveneens een constante waarde, die te bepalen is door gelijkstellen van:

$$\sigma_{eo}^2 = E [e_o(t) - E\{e_o(t)\}]^2 = E [e_o(t+T_a) - E\{e_o(t+T_a)\}]^2$$

De oplossing is:

$$\begin{aligned}
 \sigma_{eo}^2 = & \{1 - (1 - k_{eq})^2 a^{2T_a}\}^{-1} \cdot \{ (1 - k_{eq}G)^2 \sigma_x^2 (1 - A^{2T_a}) \\
 & + \{(1 - k_{eq}G) A^{T_a} - (1 - k_{eq}) a^{T_a}\}^2 \sigma_x^2 + k_{eq}^2 \sigma_z^2 \\
 & + 2(1 - k_{eq}) a^{T_a} \{(1 - k_{eq}G) A^{T_a} - (1 - k_{eq}) a^{T_a}\} \text{COV}(ex) \}
 \end{aligned}$$

COV(ex) is als volgt af te leiden:

$$\begin{aligned}
 & E[(e_o(t+T_a) - E(e_o(t+T_a))) \cdot (x(t+T_a) - C)] = \\
 & (aA)^T_a (1 - k_{eq}) E[(e_o(t) - E(e_o(t))) \cdot (x(t) - C)] + \\
 & A^T_a \{(1 - k_{eq}G) A^T_a - (1 - k_{eq}) a^T_a\} E[x(t) - C]^2 + \\
 & (1 - k_{eq}G) B^2 \sum_{i=0}^{T_a-1} A^{2i} E[u(t+T_a-1-i)]^2 = \\
 & (aA)^T_a (1 - k_{eq}) E[(e_o(t) - E(e_o(t))) \cdot (x(t) - C)] + \\
 & (1 - k_{eq}G) \sigma_x^2 - (aA)^T_a (1 - k_{eq}) \sigma_x^2
 \end{aligned}$$

COV(ex) wordt eveneens constant en is dan:

$$COV(ex) = \sigma_x^2 \frac{1 - k_{eq}G - (1 - k_{eq})(aA)^T_a}{1 - (1 - k_{eq})(aA)^T_a}$$

Combinatie van de bovenstaande vergelijkingen geeft als resultaat verg. IV.32.

Uit de gefilterde waarden $x_o(t)$ worden de niet gemeten proceswaarden voorspeld volgens verg. IV.33.a. De afwijking tussen voorspelde en werkelijke waarden is:

$$e_v(t+q) = x(t+q) - x_v(t+q) =$$

$$a^q e_o(t) + (A^q - a^q) x(t) + B \sum_{i=1}^{q-1} A^i u(t+q-1-i)$$

$$+ c(1 - A^q) - c(1 - a^q)$$

De verwachtingswaarde van $e_v(t+q)$ is:

$$E[e_v(t+q)] = a^q E[e_o] + (c - c)(1 - a^q)$$

Deze waarde is minimaal voor $q=0$ en maximaal voor $q=T_a$. Middelen van $E(e_v(t+q))$ over de periode van een aftasttijd T_a geeft:

$$E[e_v] = \frac{1}{T_a} \int_0^{T_a} E[e_v(t+q)] dq =$$

$$c - c - \frac{c - c - E[e_o]}{T_a} \int_0^{T_a} a^q dq$$

Uitwerking van deze integraal resulteert in verg. IV.33.b. Voor de variantie in $e_v(t+q)$ geldt:

$$\sigma_{ev}^2(q) = E[e_v(t+q) - E\{e_v(t+q)\}]^2 =$$

$$E[a^q\{e_o(t) - E(e_o)\} + (A^q - a^q)\{x(t) - c\}$$

$$+ B \sum_{i=1}^{q-1} A^i u(t+q-1-i)\}^2 =$$

$$a^{2q} \sigma_{eo}^2 + (A^q - a^q)^2 \sigma_x^2 + \sigma_x^2 (1 - A^{2q})$$

$$+ 2 a^q (A^q - a^q) \text{COV}(ex) =$$

$$\sigma_x^2 - 2 (Aa)^q \{\sigma_x^2 - \text{COV}(ex)\} + a^{2q} \{\sigma_{eo}^2 + \sigma_x^2 - 2 \text{COV}(ex)\}$$

Middelen van $\sigma_{ev}(q)$ over een periode T_a geeft verg. IV.34.

HOOFDSTUK V:

TOEPASSING VAN AUTOCORRELATIE BIJ GRENSWAARDECONTROLE

In het vorige hoofdstuk is beschreven hoe nauwkeurig het totale verloop van een proces met behulp van een analyse schema en een filter- en voorspelmethode te bewaken is.

Niet altijd is het procesverloop als zodanig van belang, maar in sommige gevallen is het veel meer van belang te weten hoe groot de kans is, dat een proces op een bepaald tijdstip een kritieke toestand (drempel- of grenswaarde) kan bereiken. In dit geval is sprake van een drempelwaarde probleem. Als er zowel bij hoge als lage proceswaarden een kritieke situatie kan optreden, spreekt men van een tweezijdig drempelwaardeprobleem, als er maar een drempelwaarde (bij of hoge of lage proceswaarden) is, dan is er sprake van een eenzijdig drempelwaardeprobleem.

In literatuur op het gebied van de meet- en regeltechniek wordt vaak ingegaan op het probleem van drempelwaarderegeling, dat wil zeggen, dat een proces wordt bijgestuurd om de kans op een overschrijding van de drempelwaarde (of de totale overschrijdingstijd) zo gering mogelijk te maken.

In het toepassingsgebied van de bewaking van bijvoorbeeld de kwaliteit van oppervlaktewater, is sturing of regeling van een proces niet altijd mogelijk, en kan alleen volstaan worden met het constateren van drempelwaardeoverschrijdingen. In dit geval is sprake van drempelwaardecontrole.

Het doel van het in dit hoofdstuk beschreven onderzoek, dat beperkt is tot drempelwaardecontrole, is na te gaan op welke wijze een analyseschema kan worden opgesteld, waarmee enerzijds met een zo groot mogelijke betrouwbaarheid drempelwaardeoverschrijdingen kunnen worden gedetecteerd en waarvoor anderzijds zo weinig mogelijk metingen nodig zijn.

Een voor drempelwaardecontrole ontworpen analyseschema kan van nut zijn indien bijvoorbeeld het te bewaken proces bestaat uit de toevoer van grondstoffen. Een voorbeeld hiervan is de productie van drinkwater, waarbij het water aan een rivier onttrokken en in spaarbekkens opgeslagen wordt. Zou blijken, dat de concentratie van een bepaalde component in het toegevoerde water een kritieke waarde te boven gaat, dan zou een mogelijke maatregel kunnen zijn de toevoer tot spaarbekkens af te sluiten.

Het analyseschema, dat voor de drempelwaardecontrole gebruikt wordt, wordt steeds aan de laatst waargenomen toestand van het proces aangepast. Als bijvoorbeeld de gemeten proceswaarde ver van de drempelwaarde verwijderd is, dan kan de volgende meting langer of zich laten wachten, dan wanneer de gemeten proceswaarde dicht bij de drempelwaarde blijkt te liggen.

V.1. Enkele bestaande theorieën over drempelwaardeproblemen.

In deze paragraaf wordt ingegaan op enkele theorieën over de

problematiek van drempelwaardeoverschrijdingen (level-crossing). Deze theorieën hebben enerzijds betrekking op de kwantificering van het te verwachten aantal drempelwaardeoverschrijdingen en het aantal doorgangen van een drempel, en anderzijds op de beperking van drempelwaardeoverschrijdingen via ingrijpen op het proces.

V.1.1. Kwantificering van drempelwaardeoverschrijdingen.

Met betrekking tot drempelwaardeeregeling of -controle, dienen een aantal karakteristieke grootheden gedefinieerd of gekwantificeerd te worden.

In de eerste plaats moet onderscheid gemaakt worden tussen een drempelwaardeoverschrijding en een doorgang door een niveau ter hoogte van de drempelwaarde. Als een proceswaarde $x(t)$ op een willekeurig tijdstip buiten een door drempelwaarde(n) afgebakend gebied ligt, spreekt men van een drempelwaardeoverschrijding. Veelal komen echter meerdere overschrijdingen achter elkaar voor, zodat $x(t)$ gedurende een onondergebroken periode buiten dit gebied ligt. Bij een bovendrempelwaarde wordt deze periode voorafgegaan door een opwaartse doorgang van de drempelwaarde en afgesloten door een neerwaartse doorgang. Bij een onderdrempelwaarde is dit net andersom. Om voor beide gevallen dezelfde term te kunnen gebruiken, wordt het begin van een dergelijke periode met een buitenwaartse doorgang en het eind met een binnenwaartse doorgang aangeduid.

De relatie tussen het aantal overschrijdingen en het aantal niveaudoorgangen wordt duidelijk bij de definiering, respectievelijk kwantificering van de volgende grootheden.

1.-De overschrijdingskans geeft aan hoe groot de waarschijnlijkheid is, dat een proceswaarde $x(t)$ op een willekeurig tijdstip buiten een door drempelwaarde(n) begrensd gebied ligt. Is dit gebied door alleen een bovengrens of alleen door een ondergrens afgebakend, dan spreekt men van een eenzijdige overschrijdingskans, terwijl men bij een afbakening door zowel een boven- als ondergrens, van een tweezijdige overschrijdingskans spreekt (WY72). De overschrijdingskans wordt bij normale verdelingen gegeven door:

$$P [x(t) > G_b \text{ of } x(t) < G_o] = 1 - \frac{1}{2\pi} \int_{G_o}^{G_b} e^{-\{x(t)-\mu_x\}^2/2\sigma_x^2} dx(t)$$

verg. V.1.

waarbij G_b de boven- en G_o de onderdrempelwaarde is. De kans, dat $x(t)$ op elk willekeurig tijdstip binnen de grenzen G_b en G_o , wordt aangeduid met het symbool P_g . $(1-P_g)$ is de kans, dat de proceswaarde $x(t)$ buiten een van grenzen ligt. Beschouwen we een proces over een periode T , dan is $(1-P_g)T$ de totale overschrijdingstijd.

2. De tijd die verloopt tussen twee buitenwaartse doorgangen

wordt runlengte genoemd. Bij stochastische processen is deze variabeel en kan slechts de gemiddelde runlengte T_r gekwantificeerd worden. De gemiddelde runlengte T_r is gelijk aan de reciproke waarde van het aantal buitenwaardse doorgangen per tijdseenheid. Dit aantal is gerelateerd aan het aantal nuldoorgangen in twee richtingen per tijdseenheid, dat wordt gegeven door (RI44, RI45, BL73):

$$N_0 = \frac{1}{\pi} \left[\frac{-\Phi''_{xx}(0)}{\Phi_{xx}(0)} \right]^{\frac{1}{2}}$$

verg. V.2.a.

waarbij $\Phi''_{xx}(0)$ de tweede afgeleide is van de autocorrelatiefunctie $\Phi_{xx}(\tau)$ in het punt $\tau = 0$. Voor een eerste orde proces (verg. III.7) met een exponentiële autocorrelatiefunctie is N_0 blijkbaar niet gedefinieerd. Volgens de literatuur (GR73, BA72, BA76) is de oorzaak hiervan, dat een enkele schijnbare niveaudoorgang in feite uit een "cluster" van kort opeenvolgende binnen- en buitenwaartse doorgangen bestaat. Er zijn verschillende methoden om het aantal schijnbare doorgangen, dus het aantal "clusters", per tijdseenheid bij benadering te bepalen (GR73, BA76). Volgens van der Grinten (GR73) is het aantal nuldoorgangen (clusters) in twee richtingen per tijdseenheid omgekeerd evenredig met de tijdsconstante van het proces:

$$N_0 = \frac{3}{4T_x}$$

verg. V.2.b.

Uitgaande van deze formule geldt voor het aantal (schijnbare) doorgangen in een richting door een niveau G per tijdseenheid: (GR73, BA72, BL73, RI44):

$$N_G = \frac{3}{8T_x} e^{-\frac{(G-\mu_x)^2}{2\sigma_x^2}}$$

verg. V.3.

De gemiddelde runlengte T_r voor een eerste orde stationair stochastisch proces (zie verg. III.7) is dan:

$$T_r = \frac{8}{3} T_x e^{\frac{(G-\mu_x)^2}{2\sigma_x^2}}$$

verg. V.4.

De gemiddelde runlengte T_r blijkt toe te nemen met de tijdsconstante en met de absolute waarde van de afwijking tussen de drempelwaarde en het procesgemiddelde.

Indien zowel een boven- als onderdrempelwaarde bestaat, dan is de gemiddelde runlengte gelijk aan:

$$T_r = (N_{G_o} + N_{G_b})^{-1}$$

verg. V.5.

3.-De tijd, die verloopt tussen een buitenwaartse en een binnenwaartse niveaudoorgang, wordt de overschrijdingstijd T_o genoemd (dit is dus een aaneengesloten periode van drempelwaardeoverschrijdingen). De gemiddelde overschrijdingstijd T_o is als volgt gerelateerd aan de gemiddelde runlengte:

$$T_o = P [x(t) > G] T_r$$

verg. V.6.

Voor een tweezijdig drempelwaarde probleem is T_o :

$$T_o = \frac{P [x(t) < G_o] + P [x(t) > G_b]}{N_{G_o} + N_{G_b}}$$

verg. V.7.

De gemiddelde runlengte en de gemiddelde tijdsduur van een aaneengesloten periode van drempeloverschrijdingen blijken bij benadering evenredig te zijn met de tijdsconstante van het proces. De runlengte neemt toe naarmate de drempelwaarde verder van het procesgemiddelde verwijderd is, terwijl de tijdsduur van een ononderbroken reeks drempeloverschrijdingen afneemt. De genoemde relaties zijn alleen maar geldig voor eerste orde processen. Voor enkele andere typen processen zijn deze relaties gegeven in (BL73).

V.1.2. Drempelwaarderegeling.

V.1.2.1. Minimaliseringsproblemen.

Welke van de in de voorgaande paragraaf genoemde parameters van belang zijn, volgt uit de aard van het drempelwaardeprobleem. De overschrijdingskans kan verkleind worden door de standaarddeviatie van dit proces te reduceren. Deze reductie van de processtandaarddeviatie wordt verkregen door bij te regelen aan de hand van het uit meetwaarden gereconstrueerde procesverloop (zie hoofdstuk IV), waarbij de minimaal haalbare gereduceerde standaarddeviatie wordt bepaald door de reconstructiefout.

Om het aantal drempelwaarde doorgangen te minimaliseren zal een zo groot mogelijke runlengte bereikt dienen te worden. Dit probleem kan niet zonder meer opgelost worden door het proces bij te regelen. Hierdoor wordt weliswaar de standaarddeviatie van het proces gereduceerd, maar anderzijds wordt de tijdsconstante door

de regeling kleiner (LE71). Beide effecten hebben een tegengestelde invloed op de runlengte (verg. V.4). Bij een meetbaarheid van 0.87, waarbij een reductie van de van de processtandaarddeviatie van maximaal een factor 2 kan worden bereikt, is de tijdsconstante na regeling afgenomen tot 5% van de oorspronkelijke waarde (LE71). Zou de drempelwaarde bij het ongeregelde proces op een afstand van eenmaal de standaarddeviatie van het procesgemiddelde liggen, dan zou in de runlengte gelijk zijn aan $2,2 \cdot T_x$. Na regeling zou de runlengte gelijk zijn aan $0,5 \cdot T_x$, zodat door de regeling een toename in het aantal niveaudoorgangen zou worden bereikt met een factor 4. In (1M/6) is een methode voorgesteld om een proces zodanig bij te regelen dat een minimalisering van het aantal niveaudoorgangen bereikt wordt.

V.1.2.2. Optimaliseringsproblemen.

Bij de door Kortlandt en Zwart (K0/1) voorgestelde methode om een optimaal analyseschema voor drempelwaarderegeling te selecteren wordt aangenomen, dat na een buitenwaartse niveaudoorgang het proces buiten de grenswaarde(n) zal blijven, totdat op het proces ingegrepen wordt. Verder wordt aangenomen, dat op ieder tijdstip de kans op een storing (= buitenwaartse niveaudoorgang) even groot is. De gemiddelde frekwentie, waarmee een storing voorkomt is $1/T_r$, waarbij T_r de gemiddelde runlengte wordt genoemd. Deze runlengte is niet noodzakelijk gelijk aan die van verg. V.4 of V.5. Om de grensoverschrijding te kunnen constateren wordt met een vaste aftasttijd T_a bemonsterd en geanalyseerd. De analyse heeft een dode tijd T_d .

Omdat de kans op het optreden van een storing op alle tijdstippen even groot is, zal de gemiddelde tijd tussen een storing en de eerstvolgende monsternamen gelijk zijn aan $T_a/2$ (WY56). De gemiddelde tijd, die verloopt tussen de storing en het constateren er van, is dan $T_a/2 + T_d$ (K0/1). Als de storing bij het constateren direct wordt opgeheven, is dit tevens de gemiddelde storingstijd of overschrijdingstijd T_o .

De optimale analysefrequentie voor deze drempelwaarderegeling wordt verkregen door minimalisering van de som van de analysekosten en de kosten veroorzaakt door de drempelwaardeoverschrijdingen. Als de kosten per analyse K_a en de kosten van de drempeloverschrijding per tijdseenheid K_o bedragen, dan geldt voor de totale kosten K_t :

$$K_t = \frac{K_a}{T_a} + \frac{\frac{1}{2}T_a + T_d}{T_r} K_o$$

verg. V.8.

Het minimum in K_t wordt nu gevonden door de afgeleide van K_t naar T_a en T_d gelijk te stellen aan nul en uit de twee verkregen vergelijkingen T_a en T_d op te lossen. De optimale waarde van T_d blijkt nul te zijn, dat wil zeggen een analyse moet altijd een zo kort mogelijke dode tijd hebben.

De optimale waarde van T_a gegeven wordt door:

$$T_{a,opt} = \sqrt{\frac{2K_a T_r}{K_o}}$$

verg. V.9.a.

Bij een eindige waarde van T_d bedraagt het minimum in de totale kosten:

$$K_{t,min} = \frac{2K_a}{T_{a,opt}} \left(1 + \frac{T_d}{T_{a,opt}}\right)$$

verg. V.9.b.

Veelal zijn de kosten per analyse ook afhankelijk van de dode tijd T_d in de analyse. Een mogelijke relatie hiervoor is: $K_a = K_{ad}/T_d^q$. Dit betekent dat bij een analyse met een kleine dode tijd de kosten hoog zijn. Substitutie van K_a in verg. V.8. geeft:

$$K_t = \frac{K_{ad}}{T_a T_d^q} + \frac{\frac{1}{2} T_a + T_d}{T_r} K_o$$

verg. V.10.

De optimale waarden van T_a , T_d en K_t zijn dan:

$$T_{a,opt} = 2T_{d,opt}/q$$

$$T_{d,opt} = \sqrt[q+2]{\frac{q^2 K_{ad} T_r}{2K_o}}$$

$$K_{t,min} = \frac{q(q+2)K_{ad}}{2T_{d,opt}^{q+1}}$$

verg. V.11.a/b/c.

Verg. V.9. geeft de optimale aftasttijd, indien een analysemethode ter beschikking staat en T_d niet gevarieerd kan worden. Indien zowel T_a als T_d gevarieerd kunnen worden, zou verg. V.11. gebruikt kunnen worden voor optimalisering.

V.2. Drempelwaardecontrole *).

In de voorgaande paragraaf zijn enkele mogelijkheden gegeven om

*) Een gedeelte van Par. V.2. en V.3. is gepresenteerd tijdens te International Conference on Computerization and Automation in Analytical Chemistry te Amsterdam, 7 april 1978, en is geaccepteerd voor publicatie in Analytica Chimica Acta.

een optimaal analyseschema op te zetten voor drempelwaardecontrole. Indien niet op het proces kan worden ingegrepen is alleen drempelwaardecontrole mogelijk. Deze controle is zinvol om te alarmeren, indien een proces een kritieke toestand kan bereiken.

Bij drempelwaardecontrole is het niet van primair belang om het verloop van een proces in zijn totaliteit te kennen. Zolang er voldoende zekerheid bestaat, dat er geen overschrijding van de drempelwaarde zal plaatsvinden, is meten niet noodzakelijk. Pas wanneer de kans op een overschrijding te groot is geworden, moet er gemeten worden om meer zekerheid over de toestand van het proces te krijgen.

Een dergelijke werkwijze kan er toe leiden, dat het proces met onregelmatige aftasttijden geanalyseerd wordt, en dat de aftasttijd groot is, zolang de proceswaarden ver van een grenswaarde afliggen, en dat de aftasttijd kleiner wordt zodra er kritieke situaties kunnen gaan optreden.

In de praktijk zal een bepaalde maximale aftasttijd, afgeleid uit andere overwegingen zoals bijvoorbeeld in hoofdstuk IV of VI, gebruikt worden en zal vaker gemeten worden zodra de kans op een grensoverschrijding toeneemt.

In het volgende wordt beschreven hoe een dergelijk bewakingssysteem opgezet kan worden.

V.2.1. Beschrijving van het bewakingssysteem.

Het uitgangspunt voor het opzetten van een bewakingssysteem is de autocorrelatiefunctie. In par. IV.1.2. is afgeleid, dat voor een stationair eerste orde autoregressief proces de autocorrelatiefunctie gebruikt kan worden om bij een bekende proceswaarde $x(t)$ volgende proceswaarden te voorspellen volgens:

$$x_v(t+\tau) - \mu_x = A^\tau \{x(t) - \mu_x\}$$

verg. V.12.a.

De fout in deze voorspelling wordt gekwantificeerd door de standaarddeviatie $\sigma_v(\tau)$:

$$\sigma_v(\tau) = \sigma_x \sqrt{1 - A^{2\tau}}$$

verg. V.12.b.

Uit deze vergelijkingen kan de kansverdeling van $x(t+\tau)$, gegeven de waarde $x(t)$, afgeleid worden (BL73):

$$P [x(t+\tau) | x(t)] = \frac{e^{-\{x(t+\tau) - \mu_x - A^\tau(x(t) - \mu_x)\}^2 / 2\sigma_x^2(1-A^{2\tau})}}{\sigma_x \sqrt{2\pi(1-A^{2\tau})}}$$

verg. V.13.

De kans dat $x(t+\tau)$ groter is dan een grenswaarde G , onder voorwaarde dat $x(t)$ bekend is, wordt dan gegeven door:

$$P [x(t+\tau) > G | x(t)] = \int_G^{\infty} P [x(t+\tau) | x(t)] dx(t+\tau)$$

verq. V.14.

De kans P' , dat tussen de tijdstippen t en $t+\tau$ minstens een grenswaardeoverschrijding voorkomt, wordt gegeven door:

$$P' = 1 - \prod_{i=1}^{\tau} \int_{-\infty}^G P [x(t+i) | x(t)] dx(t+i)$$

verq. V.15.

Het tijdstip, waarop de na $x(t)$ volgende meting plaats zou moeten vinden, is op twee manieren te bepalen.

De eerste mogelijkheid is om met verq. V.15. de τ -waarde te vinden, waarvoor de kans P' op minstens een drempelwaardeoverschrijding tussen de tijdstippen t en $t+\tau$ gelijk is aan een bepaalde a priori vastgestelde waarde. In dit geval kan τ alleen maar via een numerieke methode gevonden worden.

Rekentechnisch is het veel eenvoudiger om het tijdstip $t+\tau$ te bepalen, waarop de kans op een drempelwaardeoverschrijding gelijk is aan een a priori vastgestelde waarde, bijvoorbeeld $(1-P)$. P is dan de kans dat de proceswaarde de drempelwaarde niet overschrijdt. In dit geval is de τ -waarde te bepalen door gebruik te maken van het 100%-betrouwbaarheidsinterval van de in verq. V.12. weergegeven voorspelling. De grenzen van dit betrouwbaarheidsinterval zijn:

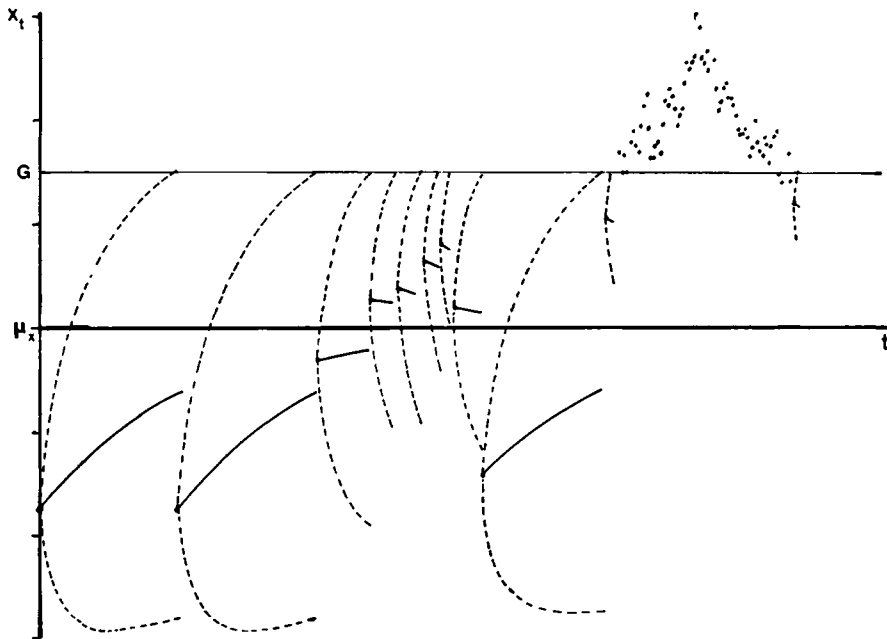
$$\text{bovengrens} = x_v(t+\tau) + N(P) \sigma_v(\tau)$$

$$\text{ondergrens} = x_v(t+\tau) - N(P) \sigma_v(\tau)$$

verq. V.16.

Hierin is $N(P)$ de betrouwbaarheidsfactor; deze komt overeen met de excentriciteit van een normale verdeling (WY/2). P is de (a priori vastgelegde) kans dat een proceswaarde binnen het door betrouwbaarheidsgrenzen afgebakende gebied ligt. Indien het drempelwaardeprobleem eenzijdig is, dan is een van beide betrouwbaarheidsgrenzen van toepassing. P is dan de kans, dat een proceswaarde kleiner is dan de bovengrens, of de kans dat een proceswaarde groter is dan de ondergrens.

Zodra een van de grenzen van het betrouwbaarheidsinterval de drempelwaarde G_b of G_o overschrijdt, betekent dit dat op dat moment de kans op een grenswaardeoverschrijding groter geworden is dan $(1-P)$. Omdat nu de onzekerheid omtrent het al of niet voorkomen van een drempelwaardeoverschrijding te groot is geworden, zal een nieuwe meting gedaan worden.



Figuur V.1: Afbeelding van de procedure voor drempelwaardecontrole met behulp van de autocorrelatiefunctie.

..... gemeten waarden; ——— voorspelde waarden;

----- betrouwbaarheidsgrenzen met $N(P) = 2$.

G is de drempelwaarde; μ_x is het procesgemiddelde;

Het tijdstip $t+\tau$ waarop de meting gedaan moet worden kan nu berekend worden door de waarde van τ te bepalen waarvoor geldt:

$$x_v(t+\tau) + N(P) \sigma_v(\tau) = G_b$$

$$x_v(t+\tau) - N(P) \sigma_v(\tau) = G_o$$

verg. V.17.

Substitutie van verg. V.12. in een van beide vergelijkingen geeft een uitdrukking, waaruit τ direct is te bepalen.

Indien de meetwaarden niet foutloos zijn kunnen verg. V.12.a en b niet gebruikt worden. In dit geval gelden:

$$x_v(t+\tau) - \mu_x = A^T \{y(t) - \mu_x\}$$

$$\sigma_v(\tau) = \sigma_x \sqrt{1 - \alpha A^{2\tau}}$$

verg. V.18.a/b.

Hierin is $y(t)$ de meetwaarde op tijd t of, indien de in hoofdstuk IV beschreven filtermethode gebruikt wordt, de gefilterde waarde op tijd t . Als $y(t)$ de meetwaarde is, dan geldt $\alpha = \sigma_x^2 / \sigma_y^2$. Indien $y(t)$ de gefilterde waarde is, dan is verg. V.18.b. te vervangen door verg. IV.14.b.

Substitutie van verq. V.18 in V.17 geeft als oplossing voor τ :

$$\tau = -T_x \ln \frac{G'y'(t) + N(P) \sqrt{y'(t)^2 - \alpha\{G'^2 - N(P)^2\}}}{y'(t)^2 + \alpha N(P)^2}$$

verg. V.19.

Hierin is $y'(t) = (y(t) - \mu_x) / \sigma_x$, en is $G' = (G - \mu_x) / \sigma_x$. G' wordt de genormeerde drempelwaarde genoemd.

Omdat alleen op discrete tijdstippen gemeten zal worden, wordt τ naar boven afgerond. De minimale waarde van τ is dan 1.

De werkwijze van het bewakingssysteem is geïllustreerd in Fig. V.1. Hierin wordt op tijd $t = 0$ de eerste meting verricht. Vanuit dit meetresultaat wordt de voorspelde waarde en het betrouwbaarheidsinterval als functie van de tijd bepaald. Op hetzelfde tijdstip, waarop de bovengrens van het interval de grenswaarde G te boven gaat, wordt een nieuwe meting gedaan. Het tijdstip voor de daarop volgende meting wordt op dezelfde wijze bepaald.

In principe is de oplossing van verg. V.19 steeds eindig als $N > G'$. Is aan deze voorwaarde niet voldaan dan kan τ oneindig worden, bij voldoende kleine $y'(t)$. De consequentie is dan, dat er niet gemeten hoeft te worden. Dit is ook correct, omdat bij een genormeerde grenswaarde $G' > N(P)$ de kans op een grenswaardeoverschrijding kleiner is, dan de a priori vastgestelde overschrijdingskans $(1-P)$, die nodig is om een nieuwe meting uit te voeren.

In het voorgestelde bewakingssysteem liggen de procesparameters (gemiddelde, standaarddeviatie en tijdsconstante) vast door de aard van het te bewaken proces, terwijl de grenswaarde meestal wordt vastgesteld door de opdrachtgever, die het proces laat bewaken. Als de analysefout niet vrij te kiezen is, blijft als enige instelbare grootte over de betrouwbaarheidsfactor $N(P)$. Om de $N(P)$ optimaal te kunnen kiezen, dienen zowel de gemiddelde aftasttijd als de betrouwbaarheid van bewakingssysteem als functie van $N(P)$ bepaald te worden.

V.2.2. Bepaling van de verdeling, de gemiddelde waarde en de standaarddeviatie van de aftasttijd.

Doordat bij de toepassing van het voorgestelde bewakingssysteem de aftasttijd (= de tijd tussen twee opeenvolgende metingen) in de tijd varieert, is het uitsluitend mogelijk de verdeling van de aftasttijden a priori te bepalen. Hieruit kan dan de gemiddelde waarde en de standaarddeviatie in de aftasttijd bepaald worden. Hiervoor wordt uitgegaan van een proces, waarvan de waarden op

discrete tijdstippen idt gedefinieerd zijn. Het aantal proceswaarden is $M (\rightarrow \infty)$. Bij de volgende berekeningen wordt van de situatie uitgegaan dat er een drempelwaarde G is, die boven het gemiddelde ligt.

Door in verg. V.17 de voorspelling en voorspelfout uit verg. V.12. of V.18 te substitueren, kan bepaald worden welke waarde de meetwaarde $y(t)$ minimaal kan aannemen om gevolgd te worden door een aftasttijd die kleiner is dan idt. Dit minimum wordt gegeven door de waarde $q_y(i)$:

$$q_y(i) = \mu_x + \frac{G - \mu_x - N(P) \sigma_x \sqrt{1 - \alpha A^{2idt}}}{A idt}$$

verg. V.20.

Als de meetwaarde $y(t)$ groter is dan $q_y(i)$, dan zal de eerstvolgende meting niet later dan op tijdstip $t+idt$ plaatsvinden.

Een tijdsinterval T_a gelijk aan idt volgt na een meetwaarde $y(t)$, waarvoor geldt:

$$q_y(i) \leq y(t) < q_y(i-1)$$

verg. V.21.

De kans, dat een meetwaarde $y(t)$ in dit gebied ligt is af te leiden uit de verdeling van de meetwaarden $y(t)$, die voor gaussische processen een normale verdeling is met een standaarddeviatie σ_y :

$$P [q_y(i) \leq y(t) < q_y(i-1)] = \frac{1}{\sigma_y \sqrt{2\pi}} \int_{q_y(i)}^{q_y(i-1)} e^{-\{y(t)-\mu_x\}^2 / 2\sigma_y^2} dy(t)$$

verg. V.22.

Indien op elk tijdstip een meting verricht zou worden, dan geeft Verg. V.22 aan welke fractie van de meetwaarden zo dicht bij de drempelwaarde G liggen, dat de bovengrens van het in verg. V.16 gegeven betrouwbaarheidsinterval na precies idt tijdseenheden de drempelwaarde G zou overschrijden. Het aantal metingen, waarvoor dit geldig is, is dan:

$$M \cdot P [q_y(i) \leq y(t) < q_y(i-1)]$$

verg. V.23.

Door toepassing van het bewakingssysteem wordt echter, zodra een meetwaarde in het interval tussen $q_y(i-1)$ en $q_y(i)$ blijkt voor te komen, een tijd idt overgeslagen tot een volgende meting wordt verricht. Dit betekent, dat het werkelijke aantal meetwaarden, dat tussen $q_y(i-1)$ en $q_y(i)$ ligt, niet gegeven wordt door verg. V.23, maar dat dit aantal kleiner is, en wel des te kleiner, naarmate de op de meting volgende afasttijd groter is. Bij benadering is aan te nemen, dat dit aantal met een factor $1/i$ verkleind wordt.

Het aantal metingen, dat door een aftasttijd $T_a = \text{idt}$ wordt gevolgd, is dan bij benadering:

$$M \cdot P [q_y(i) \leq y(t) < q_y(i-1)]/i$$

verq. V.24.

De kans op een aftasttijd $T_a = \text{idt}$ is dan gelijk aan:

$$P [T_a = \text{idt}] = \frac{P [q_y(i) \leq y(t) < q_y(i-1)]/i}{\sum_{j=1}^{\infty} P [q_y(j) \leq y(t) < q_y(j-1)]/j}$$

verq. V.25.

Uit de verdelingsfunctie van de aftasttijd T_a , kan de de gemiddelde waarde μ_a worden bepaald:

$$\mu_a = \sum_{i=1}^{\infty} \text{idt} \cdot P [T_a = \text{idt}]$$

verq. V.26.a.

De standaarddeviatie σ_a wordt verkregen door:

$$\sigma_a = \sqrt{\sum_{i=1}^{\infty} (\text{idt})^2 \cdot P [T_a = \text{idt}] - \mu_a^2}$$

verq. V.26.b.

Bovendien wordt de gemiddelde reconstructiefout, die via de voorspelfunctie met het bewakingssysteem wordt bereikt, berekend:

$$\sigma_{r,\text{gem}} = \sqrt{\sum_{i=1}^{\infty} \sigma_r^2(T_a) \cdot P [T_a = \text{idt}]}$$

verq. V.27.a.

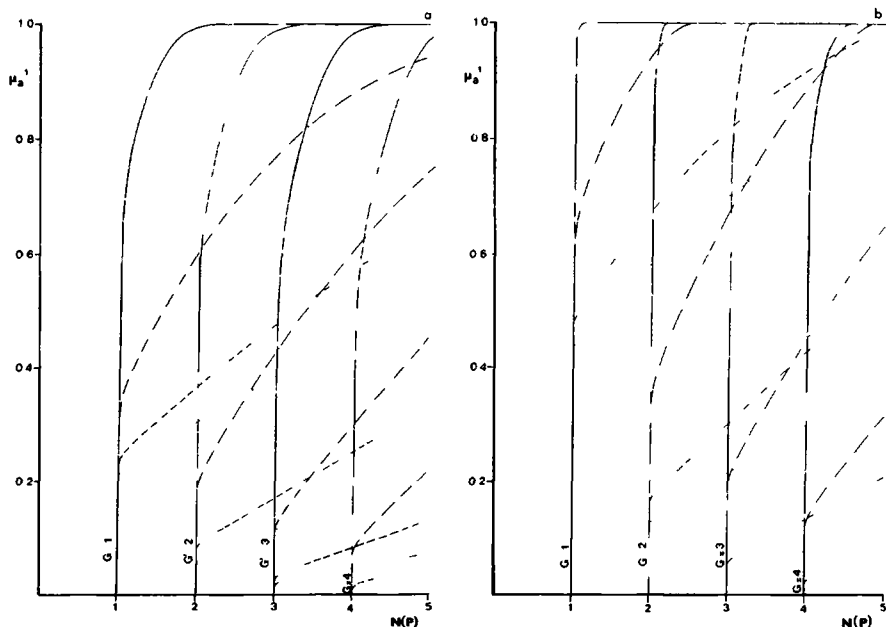
Waarin $\sigma_r(T_a)$ de gemiddelde voorspelfout over een tijd T_a is. Uit verg. V.18 is af te leiden dat voor deze fout geldt:

$$\sigma_r^2(T_a) = \sigma_x^2 \left(1 - \alpha \frac{1 - A}{2T_a/T_x}\right)^{2T_a}$$

verq. V.27.b

De gemiddelde reconstructiefout, die met een variabele aftasttijd wordt bereikt, is kleiner, dan wanneer een constante aftasttijd gelijk aan μ_a voor reconstructie zou worden gebruikt.

In figuur V.2. is het verloop van de gemiddelde analysefrequentie (dit is de reciproke waarde van de aftasttijd) uitgezet als functie van de betrouwbaarheidsfactor $N(P)$. Deze relatie is weergegeven voor vier verschillende tijdsconstanten, namelijk $T_x = \text{dt}$, 10dt , 50dt en 100dt , en voor vier verschillende genormeerde drempelwaarden, $G' = 1, 2, 3$ en 4 . In Fig. V.2.a. zijn de relaties weergegeven als er alleen een boven- of onderdrempelwaarde is, waarop het proces bewaakt moet worden. In Fig. V.2.b. zijn de relaties weergegeven als er met zowel een boven- als een onderdrempelwaarde rekening gehouden wordt.



Figuur V.2: Gemiddelde analysefrequentie μ_a^{-1} als functie van de betrouwbaarheidsfactor $N(P)$. μ_a is de gemiddelde aftasttijd. Deze relatie is uitgezet voor eenzijdige (a) en voor tweezijdige (b) drempelwaardeproblemen, bij genormeerde drempelwaarden G' van 1, 2, 3 en 4, en bij tijdsconstanten T_x gelijk aan 1 (—), 10 (---), 50 (-.-.-) en 100 (.....).

In alle gevallen blijkt, dat indien $N(P) \leq G'$ de meetfrequentie gelijk is aan nul, zodat er niet gemeten behoeft te worden. De reden hiervan is dat de kans, dat een proceswaarde op een overschrijding van de genormeerde grenswaarde G' kleiner is, dan de kans op een overschrijding, welke vereist is voor een meting. Vanaf $N(P) = G'$ neemt de analysefrequentie toe met $N(P)$, dat wil zeggen om met een grotere betrouwbaarheid grenswaardeoverschrijdingen te kunnen detecteren zal meer gemeten moeten worden.

Naarmate de tijdsconstante van het proces toeneemt, zal de analysefrequentie sneller met $N(P)$ toenemen. Bij een tijdsconstante $T_x = 0$, kan de analysefrequentie maar twee waarden aannemen, namelijk nul bij $N(P) \leq G'$ en een bij $N(P) > G'$. In het andere uiterste, bij een oneindig grote tijdsconstante, zal de analysefrequentie nul zijn voor alle $N(P)$.

Bij gelijke waarde van $N(P)$ en tijdsconstante T_x neemt de analysefrequentie af met toenemende genormeerde drempelwaarde G' . Bij gelijke waarde van $N(P)$ en G' , neemt de analysefrequentie af en dus neemt de gemiddelde aftasttijd toe met groter wordende

tijdsconstante T_x . De relatie tussen μ_a en T_x is niet lineair, omdat de berekeningen uitoevoerd zijn voor discrete processen. Zouden de berekeningen verricht worden voor $dt \rightarrow 0$, dan zou wel evenredig zijn met de tijdsconstante T_x . Verg. V.20 tot en met V.27 zijn opgezet voor eenzijdige drempelwaardeproblemen. In het geval van een tweezijdig drempelwaarde probleem moet in de berekeningen verwerkt worden, dat een meetwaarde $y(t)$, die door een aftasttijd $T_a = idt$ gevolgd wordt, groter kan zijn dan een bepaalde waarde $q_y(i)$:

$$q_y(i) = \mu_x + \frac{G_b - \mu_x - N(P) \sigma_x \sqrt{1 - \alpha A^{2idT}}}{A idt}$$

verg. V.28.a.

of ook kleiner kan zijn dan een waarde $q'_y(i)$:

$$q'_y(i) = \mu_x + \frac{G_o - \mu_x + N(P) \sigma_x \sqrt{1 - \alpha A^{2idT}}}{A idt}$$

verg. V.28.b.

De aftasttijd T_a zal maximaal zijn voor het geval dat $q_y(i)$ gelijk is aan $q'_y(i)$.

De tijd, die verloopt tot de volgende meting, is gelijk aan idt , indien de meetwaarde $y(t)$ in een van deze twee intervallen ligt:

$$q_y(i) \leq y(t) < q_y(i-1)$$

$$q'_y(i-1) < y(t) \leq q'_y(i)$$

verg. V.29.

De kans hierop is gelijk aan:

$$\frac{1}{\sigma_y \sqrt{2\pi}} \left[\int_{q_y(i)}^{q_y(i-1)} e^{-\{y(t)-\mu_x\}^2 / 2\sigma_y^2} dy(t) + \int_{q'_y(i-1)}^{q'_y(i)} e^{-\{y(t)-\mu_x\}^2 / 2\sigma_y^2} dy(t) \right]$$

verg. V.30.

Substitutie van verg. V.30 in V.24 e.v. geeft de mogelijkheid om de verdeling, de gemiddelde waarde en de standaarddeviatie in de aftasttijd T_a te bepalen voor tweezijdige drempelwaardecontrole. In Fig. V.2.b. is het verloop van de gemiddelde analysefrequentie uitgezet als functie van de betrouwbaarheidsfactor $N(P)$ voor dezelfde grenswaarden en tijdsconstante, als die welke in Fig. 2.a. gebruikt zijn.

V.2.3. Kwantificering van de betrouwbaarheid.

Onder de betrouwbaarheid van het voorgestelde bewakingssysteem

wordt verstaan, de kans P_u , dat een proceswaarde, die buiten het door drempelwaarden afgebakend gebied ligt, ook werkelijk gemeten wordt. Hoe groter deze kans is, des te kleiner is de kans $P_u' = (1 - P_u)$, dat een drempelwaardeoverschrijding niet geconstateerd wordt.

Het is van belang om a priori een schatting van deze betrouwbaarheid te kunnen maken, omdat een niet geconstateerde drempelwaardeoverschrijding in de praktijk onkosten met zich mee kan brengen.

De kans P_u' op een niet gedetecteerde drempelwaardeoverschrijding kan slechts bij benadering berekend worden. Daartoe wordt voor elke mogelijke aftasttijd $T_a = idt$ bepaald, hoe groot gemiddeld de kans is, dat een proceswaarde $x(t)$ op een willekeurig tijdstip t buiten het door drempelwaarden afgebakende gebied ligt. De gemiddelde kans, aangeduid met $Q(idt)$, is te berekenen door:

$$Q(idt) = \frac{1}{i-1} \sum_{j=1}^{i-1} \int_G^{+\infty} e^{-\{x(t) - x_v'(j)\}^2 / 2\sigma_v^2(j)} dx(t)$$

verq. V.31.

Hierin is $\sigma_v(j)$ de voorspelfout bij een voorspelling over j tijdseenheden en is $x_v(j)$ de voorspelling vanuit de laatste gemeten waarde. $Q(idt)$ is dus afhankelijk van de gevonden meetwaarde en van idt . Een pessimistische, maar uitsluitend van idt afhankelijke, benadering wordt verkregen, indien:

$$x_v'(j) = q_y(i-1) A^{jdt}$$

verq. V.32.

Voor tweezijdige drempelwaarde problemen geldt:

$$Q(idt) = \frac{1}{i-1} \sum_{j=1}^{i-1} \left[1 - \int_{G_o}^{G_b} e^{-\{x(t) - x_v'(j)\}^2 / 2\sigma_v^2(j)} dx(t) \right]$$

verq. V.33.

Door rekening te houden met de verdeling van de aftasttijden (verq. V.25), is de kans P_u' op een niet gedetecteerde drempelwaardeoverschrijding te berekenen:

$$P_u' = \sum_{i=1}^{\infty} Q(idt) \cdot P [T_a = idt]$$

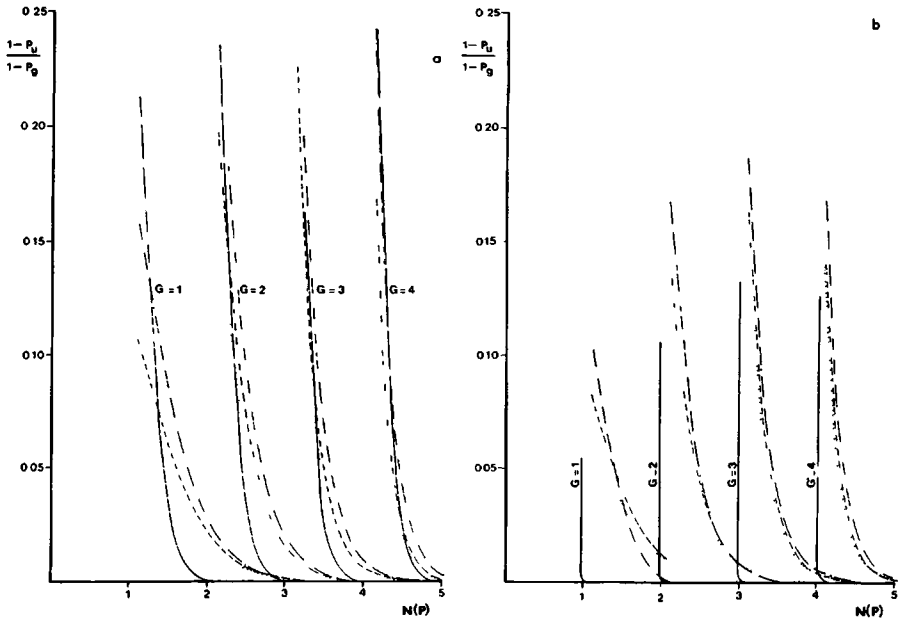
verq. V.34.

In Fig. V.3. is weergegeven hoe de betrouwbaarheid van het bewakingssysteem afhangt van de betrouwbaarheidsfactor $N(P)$. In deze figuur is de verhouding $(1 - P_u)/(1 - P_g)$ uitgezet als functie van $N(P)$. Deze verhouding $(1 - P_u)/(1 - P_g)$ geeft weer welke fractie van de werkelijke drempelwaardeoverschrijdingen niet door het bewakingssysteem gedetecteerd wordt. Bij deze grafiek zijn dezelfde genormeerde drempelwaarden en tijdsconstanten gebruikt als bij Fig. V.2.

Indien $N(P) < G'$, zal $(1 - P_u)/(1 - P_g)$ gelijk zijn aan 1, omdat in dit geval niet gemeten wordt. Met toenemende $N(P)$ zal dit quotient geleidelijk afnemen. In het algemeen blijkt meer dan 90% van de grenswaardeoverschrijdingen niet gedetecteerd te worden bij

$N(P) > G' + 0.5$ en meer dan 99% bij $N(P) > G' + 1.5$

In Fig. V.3.b. valt verder op dat voor een kleine tijdsconstante, bijvoorbeeld $T_x = 1$, de verhouding $(1-P_u)/(1-P_g)$ snel afneemt van 1 naar 0. Dit is te verklaren uit het feit dat de analysefrequentie bij een tijdsconstante $T_x = 1$ met toenemende $N(P)$ snel toeneemt van 0 naar 1 en bij een waarde van $N(P)$ die slechts weinig groter is dan G' reeds met de maximale frequentie gemeten moet worden.



Figuur V.3: Relatie tussen de betrouwbaarheid van het bewakings-systeem, uitgedrukt in $(1-P_u)/(1-P_g)$, en de betrouwbaarheidsfactor $N(P)$. De relatie is weergegeven voor eenzijdige (a) en tweezijdige (b) drempelwaardeproblemen, bij genormeerde drempelwaarden G' van 1, 2, 3 en 4, en bij tijdsconstanten T_x gelijk aan 1 (—), 10 (-.-.), 50 (-----) en 100 (.....).

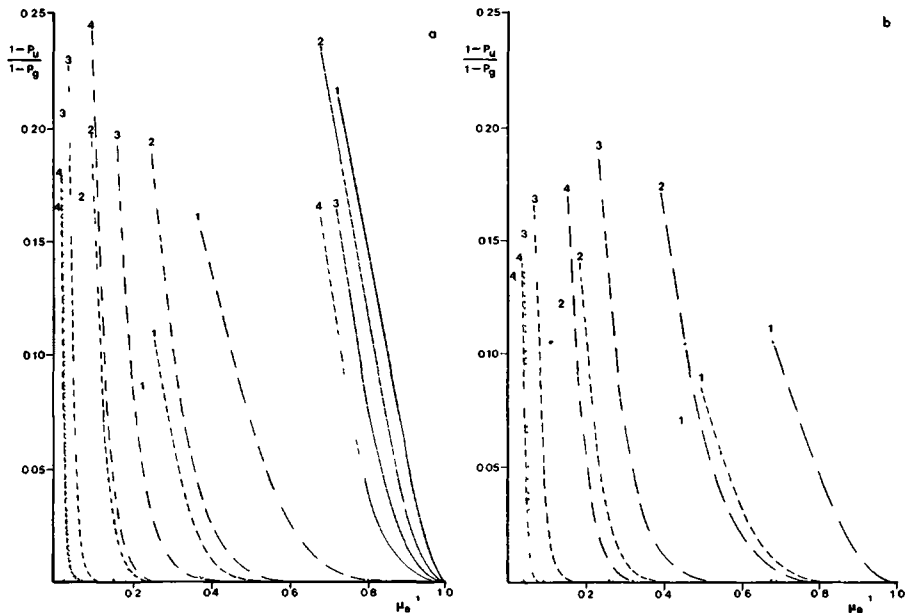
V.2.4. Optimalisering van het bewakingssysteem.

Indien de procesparameters, de analysestandaarddeviatie en de drempelwaarde vastliggen, zijn de aftasttijd en de betrouwbaarheid van het bewakingssysteem uitsluitend te beïnvloeden door de keuze van de betrouwbaarheidsfactor $N(P)$. Enerzijds wordt door een grotere $N(P)$ de betrouwbaarheid van het

bewakingssysteem verhoogd, anderzijds wordt ook de analysefrequentie groter. Indien rekening gehouden zou kunnen worden met kostenfactoren, zou een optimale waarde van $N(P)$ gevonden kunnen worden door afwegen van kosten ten gevolge van niet gedetecteerde grenswaardeoverschrijdingen tegen de analysekosten.

Omdat zowel de analysefrequentie als de betrouwbaarheid numeriek zijn bepaald kan het optimum van $N(P)$ niet zonder meer gevonden worden door de kostenfunctie van beide componenten op te tellen en de afgeleide van de som gelijk te stellen aan nul.

Er is echter een grafische methode, die op deze minimaliseringsprocedure berust. Omdat zowel de aftasttijd als de betrouwbaarheid een functie zijn van de betrouwbaarheidsfactor $N(P)$, is het ook mogelijk om de betrouwbaarheid weer te geven als functie van de aftasttijd.



Figuur V.4: Relatie tussen de betrouwbaarheid van het bewakings-systeem, uitgedrukt in $(1-P_u)/(1-P_g)$, en de analysefrequentie μ_a^{-1} voor eenzijdige (a) en tweezijdige (b) drempelwaardeproblemen.

De cijfers bij de curven geven de waarde van de genormeerde drempelwaarde G' aan. De curven zijn weergegeven voor vier verschillende tijdsconstanten: — $T_x = 1$; -.-.- $T_x = 10$; ----- $T_x = 50$; $T_x = 100$.

In Fig. V.4.a. en b zijn voor eenzijdige en tweezijdige drempelwaarde problemen de verhouding $(1-P_u)/(1-P_g)$ uitgezet als functie van de gemiddelde analysefrequentie μ_a^{-1} .

In Fig. V.4.b. zijn de krommen voor een tijdsconstante $T_x = 1$ niet terug te vinden. De oorzaak hiervan is, dat bij waarden van

$N(P)$, die kleiner zijn dan G' , de gemiddelde analysefrequentie gelijk is aan 0 en de verhouding $(1-P_u)/(1-P_g)$ gelijk is aan 1. Voor waarden van $N(P)$ die maar iets groter zijn dan G' , is de gemiddelde analysefrequentie gelijk aan 1 en de verhouding $(1-P_u)/(1-P_g)$ gelijk aan 0. In feite bestaat de kromme voor $T_x = 1$ slechts uit twee punten.

Indien de kosten van de analyse lineair toenemen met de analysefrequentie en de kosten ten gevolge van het niet detecteren van drempelwaardeoverschrijdingen lineair toenemen met de kans op het voorkomen van een niet gedetecteerde drempelwaardeoverschrijding, kan de optimale aftasttijd en de optimale betrouwbaarheid grafisch uit fig. V.4. gevonden worden. Zijn K_a de kosten per analyse en K_o de kosten per niet gedetecteerde grenswaardeoverschrijding, dan worden de optimale aftasttijd en betrouwbaarheid gegeven door de coördinaten van het punt, waar de betreffende kromme in fig. V.4. een helling heeft gelijk aan $-K_a/K_o \cdot (1-P_g)$.

Indien bijvoorbeeld de analysekosten te verwaarlozen zijn ten opzichte van de overige kosten, dan zal het punt daar gezocht moeten worden, waar de betreffende kromme loodrecht op de Y-as is gericht. Dit wordt steeds het beste benaderd bij een analysefrequentie gelijk aan 1. Indien de kosten veroorzaakt door niet gedetecteerde drempelwaardeoverschrijdingen verwaarloosbaar zijn, zal het punt gezocht moeten worden, waar de betreffende kromme een helling heeft loodrecht op de X-as. Dit wordt het beste benaderd bij een analysefrequentie gelijk aan 0.

De optimalisering met behulp van fig. V.4. geldt alleen maar, indien de meetfout σ_z gelijk is aan 0 en de overige parameters vastliggen, zodat alleen de betrouwbaarheidsfactor $N(P)$ vrij te kiezen is. Indien echter de analysefout σ_z ook variabel is, is er sprake van een multivariabel optimaliseringsprobleem. In dit geval zou een driedimensionaal afbeelding van fig. V.4. voor optimalisering gebruikt kunnen worden. Een methode, die een dergelijke meerdimensionale tekening niet vereist, is de simplex methode (DE/3).

Een verdergaande stap in de optimalisatie is, dat de drempelwaarde G ook als optimaliseringsvariabele gebruikt kan worden, en dus de keuze van G afhangt van het gevonden optimum.

V.2.5. Invloed van dode tijd en monsternametijd en de keuze van de maximale aftasttijd.

In de voorgaande paragraaf is aangenomen dat de meetwaarden $y(t)$ bepaald zijn uit momentmonsters ($T_m \ll dt$) en dat het meetresultaat direct na de monsternametijd bekend is ($T_d \ll dt$).

Indien echter T_m of/ en T_d in de orde van grootte van dt zijn, zullen meer metingen nodig zijn om dezelfde betrouwbaarheid te bereiken, als bij T_m en T_d oelijk aan 0, of zal bij dezelfde aftasttijd een geringere betrouwbaarheid P_u verkregen worden.

Met de dode tijd kan rekening gehouden in verg. V.19. Als de uit deze vergelijking resulterende r -waarde kleiner is dan T_d , dan zal de volgende meting direct (dus na een tijd dt) moeten worden

verricht. Als de τ -waarde groter blijkt te zijn dan T_d , dan zal de eerste volgende meting na $\tau - T_d$ moeten gebeuren.

Bij de berekening van de verdeling van de aftasttijden, dient verg. V.20 omgeschreven te worden tot:

$$q_y(i) = \mu_x + \frac{G - \mu_x - N(P) \sigma_x \sqrt{1 - A} \sqrt{2(idt + T_d)}}{idt + T_d}$$

verg. V.35.

De berekeningen van de verdeling van de aftasttijden en de betrouwbaarheid kunnen dan op de in par. V.2.2. en V.2.3. beschreven wijze worden uitgevoerd. Bij de berekening van de betrouwbaarheid van het bewakingssysteem, dienen in verg. V.31 tot en met V.33 $x_v(j)$ en $\sigma_v(j)$ vervangen te worden door $x_v(j + T_d)$ en $\sigma_v(j + T_d)$.

Bij de bepaling van de invloed van de monsternametijd T_m dient de voorspelfout in alle berekeningen aangepast te worden. Indien op tijd t een meetresultaat met fout σ_z , na een dode tijd T_d vrijkomt uit een over een tijd T_m verzameld monster, dan is de voorspelfout voor een over τ voorspelde waarde:

$$\sigma_v^2(\tau) = \sigma_x^2 \left[1 - A^{2\tau} \left\{ 1 - \frac{\sigma_z^2}{\sigma_x^2} + \frac{2T_x}{T_m} \left(\frac{T_x}{T_m} - \frac{T_x + T_m}{T_m} A^{T_m} \right) \right\} \right]$$

verg. V.36.

De verdeling van de aftasttijden en de betrouwbaarheid kan berekend worden, door in plaats van verg. V.12.b of V.18.b de bovenstaande vergelijking te gebruiken.

Als de variabele aftasttijd T_a een maximum heeft, doordat bijvoorbeeld aan de in hoofdstuk IV en VI gestelde eisen voldaan moet worden, zal van de in par. V.2.2 en V.2.3 weergegeven theorie afgeweken moeten worden. Met een maximum in T_a kan rekening gehouden worden door de aftasttijd T_a gelijk te stellen aan $i_{\max} \cdot dt$, als bij eenzijdige drempelwaardecontrole een meetwaarde gevonden wordt kleiner dan $q_y(i_{\max} - 1)$ of bij tweezijdige drempelwaardecontrole tussen $q_y'(i_{\max} - 1)$ en $q_y(i_{\max} - 1)$. Voorts gaan de sommaties in verg. V.25 tot en met V.25 niet tot ∞ , maar tot i_{\max} . De berekeningen worden dan verder conform Par. V.2.2 en V.2.3 uitgevoerd.

V.2.6. Vergelijking van theoretisch berekende waarden met gesimuleerde waarden.

Bij de berekening van de verdeling, het gemiddelde en de standaarddeviatie in de aftasttijd en van de betrouwbaarheid van het bewakingssysteem zijn een aantal benaderingen gebruikt. Om na te kunnen gaan of de theorie, met deze benaderingen, voldoet, zijn volgens de methode van Par. III.4 een aantal processen met verschillende tijdsconstanten gesimuleerd.

Op deze gesimuleerde processen is het in par. V.2.1 beschreven bewakingssysteem toegepast, waarbij a priori een bepaalde drempelwaarde G en betrouwbaarheidsfactor $N(P)$ is gekozen. Hierbij is een reeks aftasttijden verkregen, waaruit het gemiddelde en de standaarddeviatie bepaald zijn volgens:

$$m_a = \frac{1}{n} \sum_{l=1}^n T_a(l)$$

$$s_a^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{l=1}^n \{T_a(l) - m_a\}^2$$

verg. V.37.a/b.

Hierin is n het aantal verrichte metingen en dus ook het aantal aftasttijden en $T_a(l)$ is de aftasttijd na de l -de meting. De resulterende gemiddelde waarden en standaarddeviaties in de aftasttijd zijn vergeleken met de theoretisch berekende waarden. Bovendien kan de fractie van de drempelwaardeoverschrijdingen, die niet door het bewakingssysteem gedetecteerd zijn, bepaald worden. Deze waarden worden vergeleken met de theoretische verhoudingen $(1-P_u)/(1-P_g)$.

Er zijn drie discrete processen gesimuleerd, elk bestaande uit 10000 proceswaarden, met tijdsconstanten 10, 50 en 100 tijdseenheden. De genormeerde drempelwaarden G' zijn 1, 2, en 3. De gebruikte betrouwbaarheidsfactoren $N(P)$ zijn 1.5, 2, 2.5, 3 en 4 (bij $G' = 1$) 2.5, 3 en 4 (bij $G' = 2$) en 4 (bij $G' = 3$).

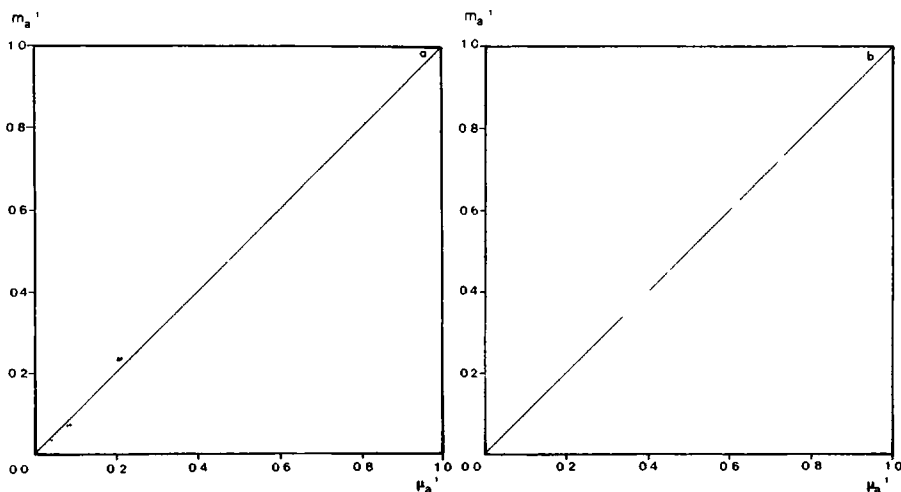
In Fig. V.5. zijn de theoretische en experimentele gemiddelde aftasttijd met elkaar vergeleken, door de reciproke waarden (= de gemiddelde analysefrequentie) tegen elkaar uit te zetten. In Fig. V.5.a. is dit gedaan voor eenzijdige grenswaarde problemen en in Fig. V.5.b. voor tweezijdige grenswaarde problemen.

In Par. V.2.2 is reeds aangeduid, dat de theoretische berekening op een benadering berust. Dit blijkt ook duidelijk uit de beide grafieken. De experimentele analysefrequenties blijken systematisch kleiner te zijn dan de theoretisch berekende waarden. De theorie geeft echter wel een pessimistische benadering, namelijk de theoretische aftasttijd is steeds hoger dan de experimentele. Bovendien levert de benadering bij optimalisering weinig problemen, omdat de afwijking, wat de analysefrequentie (en dus het aantal benodigde analyses) betreft, systematisch is.

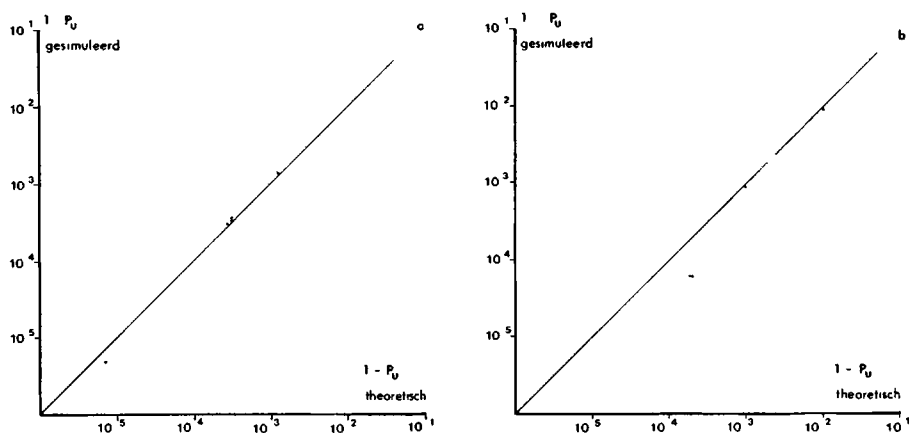
In Fig. V.6. zijn experimenteel bepaalde verhoudingen $(1-P_u)/(1-P_g)$ vergeleken met de theoretisch berekende verhoudingen. De betrekkelijk grote afwijkingen, die tussen theoretisch en experimenteel bepaalde waarden blijken voor te komen, worden in hoofdzaak veroorzaakt door het feit, dat het niet detecteren van drempelwaardeoverschrijdingen zeer sporadische gebeurtenissen zijn. Om een nauwkeurige schatting te kunnen verkrijgen zouden de simulaties over aanzienlijk langere reeksen moeten gebeuren.

Volgens Fig. V.6.a. (eenzijdige drempelwaarde) en Fig. V.6.b. (tweezijdige drempelwaarden) blijken theoretische en experimentele waarden in orde van grootte goed met elkaar overeen te stemmen.

Op grond van de gesimuleerde gegevens kan geconcludeerd worden, dat de theorie, wat betreft de aftasttijd een systematisch afwijkende benadering bevat. Deze afwijking is echter vrij



Figuur V.5: Vergelijking van theoretisch bepaalde waarden van de gemiddelde analysefrequentie μ_a^{-1} met via simulatie verkregen waarden van de gemiddelde analysefrequentie m_a^{-1} . De theoretische en empirische waarden zijn bepaald voor eenzijdige (a) en tweezijdige (b) drempelwaardecontrole.



Figuur V.6: Vergelijking van de theoretisch bepaalde betrouwbaarheid met de via simulatie bepaalde betrouwbaarheid van het systeem voor eenzijdige (a) of tweezijdige (b) drempelwaardecontrole.

gering, en bovendien constant, zodat het geen bezwaar is om de theorie te gebruiken. De theoretisch berekende betrouwbaarheid van het systeem blijkt een goede benadering te zijn van de gesimuleerde gegevens, zodat ook deze theorie bruikbaar is.

V.3. loepassing van het bewakingssysteem op reele gegevens.

Om het in Par. V.2.1. beschreven bewakingssysteem op reele processen toe te kunnen passen, dient het te bewaken proces (bij benadering) te voldoen aan het in verg. III.7 weergegeven model. In hoofdstuk II is reeds aangetoond, dat de variaties in de concentratie van ammonium-, nitraat- en nitrietionen en de fluctuaties in het debiet bij benadering met dit model te beschrijven zijn.

Een andere belangrijke voorwaarde, waaraan de processen speciaal met betrekking tot drempelwaardecontrole moet voldoen, is dat de verdeling van de processen gaussisch moet zijn, omdat de kansverdeling in verg. V.13 alleen geldt voor normale verdelingen. Van de reele gegevens van de genoemde concentraties en het debiet dienen dus de verdelingen onderzocht te worden.

V.3.1. Normalisering van de verdeling van de concentratie- en debietwaarden.

Een tweetal modelijke criteria, die gebruikt kunnen worden om te testen of een verdeling al of niet als een normale verdeling beschouwd kan worden, zijn de scheefheid en de kurtosis, die te berekenen zijn uit het derde en vierde moment ($G_3/3$). Voor een ideale gaussische verdeling is de scheefheid gelijk aan nul en de kurtosis gelijk aan 3. Veelal zullen waargenomen scheefheden en kurtoses van deze ideale waarden afwijken, hoewel de data, waaruit de scheefheid en kurtosis bepaald zijn, uit een normale verdeling afkomstig zijn. Het aantal data is dan te gering om de ideale waarden 0 en 3 te kunnen vinden. Om deze reden zal steeds met het aantal vrijheidsgraden rekening gehouden moeten worden, om aan de hand van de gevonden scheefheid en/of kurtosis te kunnen toetsen of een verdeling significant van een normale verdeling afwijkt (AG73). Deze toets is echter alleen maar uitgewerkt voor aselechte gegevens. Doordat de gemeten concentraties en debietwaarden een hoge mate van autocorrelatie hebben, voldoen de gegevens niet aan deze laatste voorwaarde en kan de genoemde toets op normaliteit niet toegepast worden. Het is alleen mogelijk om aan de hand van waargenomen gegevens een kwalitatieve uitspraak te doen over de normaliteit van de verdeling.

Het probleem van de normaliteit komt alleen in dit hoofdstuk van de drempelwaardecontrole ter sprake. Immers de verdeling beïnvloedt de in hoofdstuk IV gedefinieerde reconstructiefout

nauwelijks, zoals blijkt uit tabel IV.1 t/m IV.4. In hoofdstuk VI wordt nagegaan met welke nauwkeurigheid het gemiddelde van een procesdeel te bepalen is uit een aantal monsters. Als dit aantal groot genoeg is, dan zal de gemiddelde volgens de centrale limietstelling (GR73) een normale verdeling hebben, zodat de verdeling van de oorspronkelijke gegevens niet meer relevant is.

TABEL V.1.a

Scheefheid en kurtosis van originele en gelogaritmiseerde meetwaarden van de ammonium-, nitraat- en nitrietconcentratie en van het debiet.

variabele	originele meetwaarden		gelogaritmiseerde waarden	
	scheefheid	kurtosis	scheefheid	kurtosis
NH_4^+	1.56	5.98	-.34	3.22
NO_3^-	1.58	8.16	-.44	5.62
NO_2^-	0.75	4.05	-.69	5.74
Debiet	1.78	7.28	0.42	3.25

In Tabel V.1.a. zijn de scheefheid en de kurtosis weergegeven van de debietwaarden en van de ammonium-, nitraat- en nitrietconcentraties. In het algemeen is de scheefheid steeds positief en met uitzondering van de concentratie nitriet steeds groter dan 1. Dat wil zeggen, dat de verdeling rechtszijdig assymmetrisch is, met een grotere kans op hoge waarden en een kleinere kans op lage waarden dan bij een normale verdeling (GR73). De waarde van de kurtosis is steeds veel groter dan drie, zodat de verdeling gepiekt is en de kans op ver van het gemiddelde liggende waarden kleiner is, dan bij de normale verdeling (GR73). Met name de hoge waarden van de scheefheid geven aan dat het voorgestelde bewakingssysteem niet zonder meer op de meetgegevens kan worden toegepast. Het is wenselijk om de meetwaarden zo te transformeren, dat de scheefheid de ideale waarde nul dichterbij komt.

Er zijn verschillende mogelijkheden om de meetgegevens te transformeren tot een normale verdeling. In dit onderzoek wordt de voorkeur gegeven aan een voor alle variabelen gelijke transformatie, hoewel een op elke afzonderlijke variabele afgestemde transformatie wellicht een betere benadering zou kunnen geven van de ideale scheefheid en kurtosis. Als transformatie is gekozen de logaritme. In Tabel V.1.a zijn naast de scheefheden en kurtoses van de originele meetwaarden ook de scheefheden en kurtoses van de logaritmen van deze gegevens opgenomen.

Door de logaritmisering blijkt de scheefheid voor alle variabelen dichtbij de ideale waarde te zijn gekomen. De kurtosis is met uitzondering van de nitrietconcentratie eveneens voor alle variabelen verbeterd. Met uitzondering van de scheefheid en de kurtosis van de nitrietconcentratie en de kurtosis van de nitraatconcentratie, wijken deze gevonden waarden niet meer dan 0.5 van de ideale waarden af. Deze afwijking is een voor andere

doeleinden (variantieanalyse) acceptabele afwijking (SR59). De kurtosis is steeds groter dan de ideale waarde 3. De kans op een sterk van het gemiddelde afwijkende waarde is daarom kleiner, dan bij een normale verdeling. Dit zal er toe leiden, dat bij drempelwaardecontrole ook de kans op een niet gedetecteerde waarde kleiner is dan theoretisch te bepalen is volgens verg. V.34.

Deze overwegingen hebben er toe geleid, dat het bewakingssysteem beter op de gelogaritmiseerde gegevens kan worden toegepast, dan op de originele meetwaarden.

TABEL V.1.b

Resultaten van de tijdreeksanalyse toegepast op logaritmen van gemeten waarden.

variabele	\bar{y}	s_y	T_x	α	s_x	s_z
NH_4^+	0.93	0.65	110.	0.92	0.62	0.18
NO_3^-	2.53	0.36	70.	0.85	0.34	0.14
NO_2^-	-0.92	0.39	31.	0.87	0.36	0.14
Debiet	7.46	0.39	35.	1.	0.39	0.

In Tabel V.1.b zijn de proces- en analyseparameters weergegeven, die bij toepassing van het bewakingssysteem op de gelogaritmiseerde data gebruikt worden. De bepaling van deze gegevens is op dezelfde wijze gebeurd als de bepaling van de overeenkomstige gegevens van de oorspronkelijke data (zie hoofdstuk II).

Opvallend is het dat de tijdsconstante en de waarde van α , door de logaritmisering nauwelijks zijn beïnvloed. Door deze transformatie wordt dus wel de verdeling van de meetgegevens beïnvloed maar niet de autocorrelatie.

V.3.2. Resultaten van de toepassing van het bewakingssysteem op de logaritmen van de meetwaarden.

Het doel van de toepassing van het bewakingssysteem op de reële meetgegevens is na te gaan of de theorie, die in Par. V.2 is opgezet voor eerste orde autoregressieve processen (verg. III.7), ook geldig is voor reële data series, die samengesteld zijn uit proceswaarden en meetfouten.

Bij de toepassing van het bewakingssysteem is de eerste gebruikte meetwaarde voor alle variabelen vastgelegd op 1-1-1971. De tijdstippen van de volgende meetwaarden, die bij het bewakingssysteem gebruikt worden, worden bepaald volgens de werkwijze beschreven in par. V.2.1, waarbij verg. V.18 gebruikt wordt met $\alpha = \sigma_x^2 / \sigma_y^2$.

TABEL V.2

Theoretisch en experimenteel bepaalde gemiddelde waarden en standaarddeviaties in de aftasttijd bij de toepassing van grenswaarde controle op de logaritmes van de ammoniumconcentraties. In de laatste kolom is de theoretisch bepaalde kans op het niet detecteren van grenswaardeoverschrijdingen weergegeven.

G'	N(P)	μ_a	m_a	σ_a	s_a	P'_u
+2	3	4.8	5.5	11.9	12.6	0.00016
-2	3	4.8	5.6	11.9	12.5	0.00016
+2 & -2	3	2.5	2.9	4.3	4.6	0.00024
+2	4	3.1	2.9	6.3	5.6	0.000003
-2	4	3.1	3.1	6.3	6.2	0.000003
+2 & -2	4	1.7	1.5	1.8	1.3	0.000004
+3	4	11.0	10.8	19.3	19.8	0.000005
-3	4	11.0	9.3	19.3	18.7	0.000005
+3 & -3	4	6.0	5.3	9.2	8.6	0.000008

TABEL V.3

Theoretisch en experimenteel bepaalde gemiddelde waarden en standaarddeviaties in de aftasttijd bij de toepassing van grenswaarde controle op de logaritmes van de nitraatconcentraties. In de laatste kolom is de theoretisch bepaalde kans op het niet detecteren van een grenswaardeoverschrijding weergegeven.

G'	N(P)	μ_a	m_a	σ_a	s_a	P'_u
+2	3	3.1	4.3	7.2	8.7	0.00013
-2	3	3.1	3.3	7.2	7.7	0.00013
+2 & -2	3	1.6	1.7	2.0	1.9	0.00020
+2	4	2.0	1.9	3.6	3.2	0.000003
-2	4	2.0	1.8	3.6	3.2	0.000003
+2 & -2	4	1.1	1.0	0.4	0.0	0.000003
+3	4	5.3	8.9	10.5	13.8	0.000004
-3	4	5.3	8.3	10.5	12.9	0.000004
+3 & -3	4	2.9	4.0	4.3	4.8	0.000007

TABEL V.4

Theoretisch en experimenteel bepaalde gemiddelde waarden en standaarddeviaties in de aftasttijd bij de toepassing van grenswaardecontrole op de logaritmes van de nitrietconcentraties. In de laatste kolom is de theoretisch bepaalde kans op het niet detecteren van een grenswaardeoverschrijding weergegeven.

G'	N(P)	μ_a	m_a	σ_a	s_a	P'_u
+2	3	2.7	2.9	4.3	4.6	0.00020
-2	3	2.7	3.0	4.3	4.4	0.00020
+2 & -2	3	1.5	1.5	1.2	1.1	0.00026
+2	4	1.8	1.6	2.1	1.9	0.000004
-2	4	1.8	1.7	2.1	1.9	0.000004
+2 & -2	4	1.1	1.0	0.3	0.0	0.000005
+3	4	4.3	4.8	5.8	5.9	0.000006
-3	4	4.3	4.6	5.8	5.6	0.000006
+3 & -3	4	2.5	2.6	2.4	2.3	0.000008

TABEL V.5

Theoretisch en experimenteel bepaalde gemiddelde waarden en standaarddeviaties in de aftasttijd alsmede de theoretisch en experimenteel bepaalde kans op het niet detecteren van een grenswaardeoverschrijding resulterend bij de toepassing van grenswaardecontrole op de logaritmes van de debietwaarden.

G'	N(P)	μ_a	m_a	σ_a	s_a	$P'_{u,the}$	$P'_{u,exp}$
+2	.3	4.8	5.7	6.1	6.5	.00035	.0077
-2	3	4.8	4.9	6.1	6.6	.00035	.0000
+2 & -2	3	2.8	3.0	2.5	2.8	.00041	.0040
+2	4	3.2	3.6	3.3	3.4	.00001	.0038
-2	4	3.2	3.3	3.3	3.4	.00001	.0000
+2 & -2	4	2.0	2.1	1.3	1.3	.00001	.0000
+3	4	9.0	9.6	7.9	8.3	.00001	.0000
-3	4	9.0	10.2	7.9	8.2	.00001	.0000
+3 & -3	4	5.7	6.0	4.1	4.3	.00001	.0000

De drempelwaardecontrole is steeds uitgevoerd voor het eenzijdige geval, waarbij of de boven- of onderdrempelwaarde alleen wordt beschouwd, en voor het tweezijdige geval, waarbij zowel de boven- als onderdrempelwaarde wordt gebruikt.

De gebruikte genormeerde drempelwaarden zijn $G' = 2$, met betrouwbaarheidsfactoren $N(P) = 3$ en 4 , en $G' = 3$, met een betrouwbaarheidsfactor $N(P) = 4$.

De toepassing van het bewakingssysteem op de gelogaritmiseerde debiet- en concentratiewaarden resulteert in gemiddelde waarden \bar{m}_a en standaarddeviaties s_a in de aftasttijden te berekenen volgens verg. V.38. Deze waarden en de overeenkomstige theoretische waarden μ_a en σ_a zijn in Tabel V.2 t/m V.5 weergegeven.

Het blijkt dat de experimentele en theoretische waarden in orde van grootte goed met elkaar overeenkomen. Bovendien blijkt, dat bij de eenzijdige drempelwaardecontrole de experimentele waarden van gemiddelde en standaarddeviatie in de aftasttijd bepaald voor een bovendrempelwaarde goed overeenkomt met de zelfde waarden bepaald voor een onderdrempelwaarde. De geringe afwijkingen tussen waargenomen en ideale scheefheid blijken dus niet van invloed zijn op het bewakingssysteem.

In de kolom onder P_u' is weergegeven de theoretisch berekende kans op een niet gedetecteerde drempelwaardeoverschrijding. Deze kans is alleen met de dataserie van het debiet te controleren, omdat van de andere dataserie niet de proceswaarden bekend zijn maar alleen de meetwaarden. Daarom is alleen voor het debiet in tabel V.5 een kolom met empirische waarden voor P_u' toegevoegd. De slechte overeenstemming tussen theoretische en empirische waarden van P_u' is in hoofdzaak te wijten aan het feit dat het niet detecteren van drempelwaardeoverschrijdingen vrij sooradisch voorkomt, en dat het periode, waarover de kans empirisch bepaald moet worden, te kort is om een betrouwbare schatting van P_u' mogelijk te maken.

V.4. Conclusies.

In deze paragraaf is een bewakingsschema voorgesteld om een controle op drempelwaardeoverschrijdingen voor een eerste orde autoregressief proces optimaal te kunnen verrichten. De belangrijkste instelbare grootheid in dit systeem is de betrouwbaarheidsfactor $N(P)$, die enerzijds bepalend is voor het aantal te verrichten metingen, en anderzijds de kans op niet gedetecteerde grenswaardeoverschrijdingen vastlegt.

Het bewakingssysteem, dat gebruik maakt van de autocorrelatiefunctie als voorspelfunctie, is voor eerste orde autoregressieve processen optimaal.

Indien de procesparameters, de analysestandaarddeviatie en de drempelwaarde(n) bekend zijn, kan zowel de verdeling, gemiddelde waarde μ_a en standaarddeviatie σ_a in de aftasttijd als de betrouwbaarheid P_u van het bewakingssysteem numeriek berekend worden als functie van de betrouwbaarheidsfactor $N(P)$. Door de betrouwbaarheid als functie van de gemiddelde aftasttijd weer te

geven kan de optimale waarde van $N(P)$ gevonden worden. Als optimaliseringskriterium kan bijvoorbeeld de som van de analysekosten en kosten tengevolge van niet gedetecteerde drempelwaardeoverschrijdingen gebruikt worden.

HOOFDSTUK VI:

SCHATTING VAN DE GEMIDDELDE SAMENSTELLING VAN EINDIGEPROCESDELEN (CONTROLE ACHTERAF) *).

In hoofdstuk IV en V is weergegeven op welke wijze informatie over een proces verkregen kan worden met betrekking tot real time controle en drempelwaarde controle.

Een ander probleem bij procesbewaking is de controle achteraf. Hiermee wordt bedoeld, dat een schatting wordt gemaakt van de gemiddelde samenstelling van een procesdeel, dit is het procesverloop gedurende een beperkte periode. Deze gemiddelde waarde wordt geschat door monsters te nemen uit het procesdeel, deze te analyseren en de analyseresultaten te middelen. Het op deze wijze geschatte gemiddelde zal afwijken van het werkelijke gemiddelde. De fout in de schatting zal afhankelijk zijn van het aantal monsters, de grootte van de afzonderlijke monsters en de fout in de gebruikte analyseprocedure.

Het doel van dit onderzoek is na te gaan met welke nauwkeurigheid het ware gemiddelde van het procesdeel te schatten is.

Dit probleem is bijvoorbeeld van belang bij het vaststellen van de heffing voor het lozen van verontreinigingen in oppervlaktewater. Deze heffing wordt namelijk vastgesteld aan de hand van de gemiddelde verontreiniging over de periode van een jaar (SC77).

De eisen, die aan het analyseschema voor de controle achteraf gesteld worden, wijken af van die voor real time en drempelwaarde controle. Voor deze twee doelstellingen worden de monsters afzonderlijk geanalyseerd, terwijl ook de dode tijd van invloed is.

Bij controle achteraf is het mogelijk om een aantal monsters te verzamelen en dit verzamelde monster te analyseren, zodat het aantal monsters niet noodzakelijk met het aantal analyses overeen dient te komen. Bovendien is bij controle achteraf de dode tijd niet van invloed op de nauwkeurigheid, waarmee de gemiddelde waarde geschat kan worden.

VI.1. Bemonstering van partijen.

In de literatuur zijn in hoofdzaak berekeningen gepubliceerd met betrekking tot de bemonstering van statische systemen,

*) Dit hoofdstuk is gepubliceerd in:

P.J.W.M. Müskens; G. Kateman;

Anal. Chim. Acta. 103 (1) 1 - 9 (1978)

en

G. Kateman; P.J.W.M. Müskens;

Anal. Chim. Acta. 103 (1) 11 - 20 (1978)

bijvoorbeeld partijen steenkool of ijzererts. Door Benedetti-Pichler (BA28, BE56) is berekend met welke nauwkeurigheid de gemiddelde samenstelling van een uit korrelvormig materiaal bestaande partij te bepalen is, indien de in samenstelling variërende korrels random over de partij verdeeld zijn.

Zijn echter de korrels niet random over de partij verdeeld, dan doet zich een andere situatie voor. In dit geval wordt de variantie in de afwijking tussen de gemiddelde samenstelling van de partij Q en de gemiddelde samenstelling Q', verkregen uit N monsters elk bestaande uit M deeltjes, gegeven door (VI69; VI71; S076):

$$\sigma_{\text{est}}^2 = E [Q' - Q]^2 = \frac{\sigma_x^2}{MN} + \frac{M-1}{MN} \sigma_x^2 \rho_c$$

verg. VI.1.

Hierin is σ_x de standaarddeviatie in de samenstelling van de korrels. De waarde hiervan kan bijvoorbeeld bepaald worden volgens (BE56). Verg. VI.1 geldt alleen voor zeer grote partijen. De factor ρ_c wordt de "intracluster correlatie coefficient" genoemd. Deze coefficient is een maat voor de wijze, waarop de onderling in samenstelling verschillende deeltjes over de partij verdeeld zijn. Bij volkomen random verdeling is ρ_c gelijk aan nul. In dit geval is volgens verg. VI.1. de variantie σ_{est}^2 omgekeerd evenredig aan het totaal aantal bemonsterde deeltjes.

De intracluster correlatie coefficient, die een maat is voor correlatie in drie dimensies, is niet alleen afhankelijk van de verdeling van de deeltjes over een partij, maar evenzeer van het aantal N, en de grootte M van de monsters en de grootte van de partij. Om deze redenen zal het niet eenvoudig zijn om met gebruikmaking van ρ_c te voorspellen, hoeveel monsters noodzakelijk zijn om de gemiddelde samenstelling van een partij met een bepaalde nauwkeurigheid te kunnen schatten.

Het zou gemakkelijker zijn de gemiddelde samenstelling te schatten, indien de samenstelling in een dimensie varieert. Dit zou mogelijk kunnen zijn bij het bemonsteren van de toevoerstroam, tijdens het opzamelen van een partij, of bij de afvoerstroam, bij het verwijderen van de partij (M067).

In dit geval wordt een statisch driedimensionaal systeem (partij) omgezet in een eendimensionaal dynamisch systeem. Voor een dynamisch systeem, dat met een eerste orde autoregressief model te beschrijven is, is afgeleid hoe goed het ware partijgemiddelde te schatten door een monster te nemen van n deeltjes, die onderling een afstand l hebben, en dit monster te analyseren. Voor voldoende grote partijen geldt dan (M067):

$$\sigma_{\text{est}}^2 = \frac{\sigma_x^2}{n} \left[1 - \frac{2e^{-1/\lambda}}{1 - e^{-1/\lambda}} \left\{ 1 - \frac{1 - e^{-n/\lambda}}{n(1 - e^{-1/\lambda})} \right\} \right]$$

verg. VI.2.

waarbij σ_x de standaarddeviatie is in de samenstelling van de deeltjes en λ de correlatielengte is (te vergelijken met de tijdsconstante). Dezelfde vergelijking is reeds eerder gebruikt voor de schatting van de gemiddelde waarde van een proces uit n momentmonsters (verg. II.21.b).

VI.2. Bemonstering van eindige procesdelen.

In de voorgaande paragraaf is ingegaan op de problematiek van de bemonstering van partijen, die al of niet als een dynamisch systeem beschouwd kunnen worden.

In deze paragraaf wordt berekend met welke nauwkeurigheid het gemiddelde van een eindig, dat wil zeggen in de tijd afgebakend, deel van een proces te schatten is. Deze berekening is op te splitsen in twee delen, namelijk:

- 1.-De berekening van de variantie in het verschil tussen het echte gemiddelde van een procesdeel en de gemiddelde samenstelling van de uit dat procesdeel genomen monsters.
- 2.-De berekening van de variantie in het verschil tussen de echte gemiddelde waarde van een procesdeel en de gemiddelde waarde, verkregen uit analyseresultaten.

De variantie is in het eerste geval altijd kleiner dan voor het tweede geval, omdat in het laatste geval ook de analysefout verwerkt is.

Bij de berekening van deze varianties is de eindigheid van het procesdeel essentieel. Het gemiddelde van een eindig gedeelte van een stochastisch proces is namelijk zelf ook een stochastische variabele. In dit punt onderscheidt zich de hierna gegeven theorie van de in par. VI.1. weergegeven theorien.

VI.2.1. Berekening van de reproduceerbaarheid ten gevolge van de monstername.

Bij de berekeningen wordt uitgegaan van stabiele eerste orde autoregressieve processen (verg. III.7).

Indien het proces geen autocorrelatie vertoont, dus indien A in verg. III.7 gelijk is aan nul, dan zal voor de schattingsfout de gebruikelijke statistiek aangewend kunnen worden. Hiervoor geldt, dat de variantie in de schatting van het gemiddelde lineair afneemt met een toenemend aantal monsters (WY72).

Dit is echter slechts een limietgeval van een algemener probleem, waarbij het proces wel autocorrelatie vertoont, en de gemiddelde waarden van verschillende procesdelen aanzienlijk kunnen verschillen.

Indien de lengte van het procesdeel gelijk is aan T_p , geldt voor het ware gemiddelde μ_p van het procesdeel:

$$\mu_p = \frac{1}{T_p} \int_0^{T_p} x(t) dt$$

verg. VI.3.

Hierin is $x(t)$ de waarde van het proces op tijdstip t .

Een schatting van het echte gemiddelde kan verkregen worden door n monsters, elk ter grootte van T_m , te nemen met constante afstand T_a , zodat $T_p = n T_a$. Omdat niet meer dan de gehele partij bemonsterd kan worden, is een voorwaarde, dat T_a groter is dan of gelijk is aan T_m .

Voor het geschatte gemiddelde m_p geldt:

$$m_p = \frac{1}{nT_m} \sum_{i=0}^{n-1} \int_0^T x(iT_a + t) dt$$

verg. VI.4.

Omdat $E(m_p - \mu_p) = 0$, is de schatter volgens verg. VI.4 zuiver. De reproduceerbaarheid van de schatting wordt bepaald door de variantie in de afwijkingen tussen m_p en μ_p :

$$E[m_p - \mu_p]^2 = E[m_p^2] - 2 E[m_p \mu_p] + E[\mu_p^2]$$

verg. VI.5.a.

Deze vergelijking kan omgeschreven worden tot:

$$\sigma_{est}^2 = \sigma_{m_p}^2 - 2 \sigma_{m_p \mu_p} + \sigma_{\mu_p}^2$$

verg. VI.5.b.

σ_{est} is de standaarddeviatie in de afwijking tussen het werkelijke en het geschatte gemiddelde. In het vervolg wordt σ_{est} de reproduceerbaarheid van de schatting genoemd.

De drie termen in het rechterlid van verg. VI.5.b. worden afzonderlijk berekend:

a.-De variantie in het geschatte gemiddelde m_p is gelijk aan:

$$\sigma_{m_p}^2 = E[m_p - E(m_p)]^2 = \frac{1}{n^2 T_m^2} E \left[\sum_{i=0}^{n-1} \int_0^T \{x(iT_a + t_1) - E(m_p)\} dt_1 \cdot \sum_{j=0}^{n-1} \int_0^T \{x(jT_a + t_2) - E(m_p)\} dt_2 \right]$$

Voor een stationair eerste orde autoregressief proces, is deze variantie gelijk aan (zie appendix):

$$\sigma_{m_p}^2 = \frac{2\sigma_x^2 T^2}{nT_m^2} \left\{ \frac{T_m}{T_x} - 1 + A \frac{T_m}{T_x} + (A \frac{T_m}{T_x} + A \frac{-T_m}{T_x} - 2) \frac{A \frac{T_a}{T_x}}{1 - A \frac{T_a}{T_x}} \left(1 - \frac{1 - A \frac{nT_a}{T_x}}{n - nA \frac{T_a}{T_x}} \right) \right\}$$

verg. VI.6.

b.-De variantie in het werkelijke gemiddelde μ_p kan bepaald worden door in verg. VI.6 te substitueren $n = 1$ en $T_p = T_m = n.T_a$:

$$\sigma_{\mu_p}^2 = \frac{2\sigma_x^2 T^2}{T_p^2} \left(\frac{T_p}{T_x} - 1 + A \frac{T_p}{T_x} \right)$$

verg. VI.7.

c.-De covariantie tussen het geschatte en werkelijke gemiddelde van een procesdeel is:

$$\sigma_{m_p \mu_p} = \frac{1}{nT_m T_p} E \left[\sum_{i=0}^{n-1} \int_0^T \{x(iT_a + t_1) - \mu\} dt_1 \cdot \int_0^T \{x(t_2) - \mu\} dt_2 \right]$$

In de appendix is afgeleid, dat de covariantie voldoet aan:

$$\sigma_{\mu_p \mu_p} = \frac{\sigma_x^2 T_x^2}{n T_m T_p} \left\{ \frac{2n T_m}{T_x} + (A^T_m - 1) \frac{1 - A^T_p}{1 - A^T_a} + (A^{-T_m} - 1) \frac{1 - A^T_p}{1 - A^{-T_a}} \right\}$$

verg. VI.8.

d.-De reproduceerbaarheid van de schatting wordt verkregen door substitutie van verg. VI.6, VI.7 en VI.8 in verg. VI.5.b:

$$\begin{aligned} \sigma_{est}^2 &= \frac{2\sigma_x^2 T_x^2}{n T_m^2} \left\{ \frac{T_m}{T_x} - 1 + A^T_m + (A^T_m + A^{-T_m} - 2) \frac{A^T_a}{1 - A^T_a} \left(1 - \frac{1 - A^T_a}{n - nA^T_a} \right) \right\} + \\ &\quad \frac{2\sigma_x^2 T_p^2}{T_p^2} \left\{ \frac{T_p}{T_x} - 1 + A^T_p \right\} - \\ &\quad \frac{2\sigma_x^2 T_x^2}{n T_m T_p} \left\{ \frac{2n T_m}{T_x} - (1 - A^T_p) \left(\frac{1 - A^T_m}{1 - A^T_a} + \frac{1 - A^{-T_m}}{1 - A^{-T_a}} \right) \right\} \end{aligned}$$

verg. VI.9.

In verg. VI.9 wordt weergegeven met welke reproduceerbaarheid het ware gemiddelde van een procesdeel te schatten is uit het gemiddelde van n monsters, die met een onderlinge tussentijd T_a telkens over een tijd T_m verzameld zijn. De analysefout wordt hierbij geacht niet van invloed te zijn.

VI.2.2. Enkele bijzondere gevallen.

Een aantal bekende gevallen blijken beschouwd te kunnen worden als een speciaal geval van de in de voorgaande paragraaf weergegeven theorie.

Indien bijvoorbeeld de periode T_p van het procesdeel oneindig lang wordt, is er geen sprake meer van een procesdeel, maar van een proces, en is het ware gemiddelde μ_p geen stochastische variabele meer, maar een constante. Verg. VI.5.b blijkt dan over te gaan in:

$$\sigma_{est}^2 = \sigma_{m_p}^2$$

verg. VI.10.

De variantie in de schatting van het werkelijke procesgemiddelde wordt dus gegeven door verg. VI.6.

Zou dit gemiddelde geschat worden uit n momentmonsters ($T_m = 0$), dan zou deze uitdrukking overgaan in verg. II.21.b en verg. VI.2 (M067). Indien dit gemiddelde geschat zou worden door het proces

over een aaneengesloten periode I te bemonsteren, dan zou verg. VI.6 overgaan in verg. II.23.b (BA66; GR73).

De volgende speciale gevallen gelden voor een eindige partijgrootte Γ_p en zijn direct af te leiden uit verg. VI.9:

1.- $\Gamma_m = T_a$; In dit geval, waarbij de afzonderlijke monsters direct na elkaar genomen worden, blijkt σ_{est} gelijk te zijn aan nul.

2.- $n = 1$; Als maar een monster met $\Gamma_m < \Gamma_p$ genomen wordt, geldt met $\Gamma_a = \Gamma_p$ voor de reproduceerbaarheid:

$$\sigma_{est}^2 = \frac{2\sigma_x^2 T^2}{T_m^2} \left\{ \frac{T_m}{T_x} - 1 + A \frac{T_m}{T_x} \right\} + \frac{2\sigma_x^2 T^2}{T_p^2} \left\{ \frac{T_p}{T_x} - 1 + A \frac{T_p}{T_x} \right\} -$$

$$\frac{2\sigma_x^2 T^2}{T_m T_p} \left\{ \frac{T_m}{T_x} - 1 + A \frac{T_m}{T_x} + A \frac{T_p}{T_x} (1 - A \frac{T_m}{T_x}) \right\}$$

verg. VI.11.

3.- $T_m = 0$; Indien de gemiddelde waarde geschat wordt uit momentmonsters, dan geldt:

$$\sigma_{est}^2 = \frac{\sigma_x^2}{n} \left\{ 1 + \frac{2A}{1-A} \frac{T_a}{T_x} \left(1 - \frac{1-A}{n - nA} \frac{nT_a}{T_x} \right) \right\} + \frac{2\sigma_x^2 T^2}{T_p^2} \left\{ \frac{T_p}{T_x} - 1 + A \frac{T_p}{T_x} \right\} -$$

$$\frac{2\sigma_x^2 T^2}{nT_p} \left\{ 2n + (1-A) \frac{T_p}{T_x} \frac{1+A}{1-A} \frac{T_a}{T_x} \right\}$$

verg. VI.12.

4.- $n = 1$; $T_m = 0$; Indien het gemiddelde van een procesdeel uit een enkel momentmonster wordt geschat, is de variantie:

$$\sigma_{est}^2 = \sigma_x^2 \left\{ 1 - \frac{2T}{T_p} \left(\frac{T_x}{T_p} - \frac{T_x + T_p}{T_p} A \right) \right\}$$

verg. VI.13.

In dit geval geeft σ_{est} de standaarddeviatie weer van afwijkingen van de afzonderlijke proceswaarden tot het echte gemiddelde van het procesdeel. Als zodanig kan bovenstaande formule ook gebruikt worden voor de bepaling van de invloed van de monstergrootte T_m op de reconstructiefout (appendix IV.C.). Verg. VI.13 is eveneens gebruikt om een schatting te kunnen maken van de meetfout en de processpreiding bij batchprocessen. Omdat bij deze processen het gemiddelde tijdsafhankelijk is, kan deze formule in dit geval (Verg. III.15) slechts als benadering gebruikt worden.

5.- $T_x \rightarrow 0$; Indien het proces geen significante autocorrelatie vertoont, dan zullen de varianties van verg. VI.6 en VI.7 en de covariantie van verg. VI.8 tot nul naderen, zodat σ_{est} ook tot nul nadert. Indien echter $T_m = 0$, nadert de variantie van verg. VI.6 tot σ_x^2/n . In dit geval nadert σ_{est}^2 eveneens tot σ_x^2/n (WY72).

6.- $T_x \rightarrow \infty$; Hiervoor naderen de varianties van verg. VI.6 en VI.7 en nadert de covariantie van verg. VI.8 tot σ_x^2 , zodat σ_{est}^2 tot nul nadert. Indien het proces een zeer grote tijdsconstante heeft, en dus in de tijd nauwelijks verandert, zal het gemiddelde van een monster steeds zeer goed met het gemiddelde over de gehele periode t_p overeenkomen. Voor grensgevallen blijkt de in par. VI.2.2. weergegeven theorie dus herleid te kunnen worden tot bekende gevallen (BA66; M067; WY72; GR73).

VI.2.3. Test met behulp van discrete simulatie.

De correctheid van verg. VI.9 is getest met behulp van gesimuleerde processen. Daartoe zijn een drietal discrete processen gesimuleerd volgens de in Par. III.4. beschreven procedure, elk bestaande uit 25000 proceswaarden. De processen zijn gegenereerd met een gemiddelde nul en een standaarddeviatie van een eenheid en met verschillende tijdsconstanten van respectievelijk 120, 10 en 1 tijdseenheden. Elk proces is opgedeeld in 250 procesdelen ter lengte van $T_p = 100$ tijdseenheden. Van elk deel werd het ware gemiddelde bepaald uit alle 100 beschikbare proceswaarden; het geschatte gemiddelde werd bepaald uit monsters getrokken volgens de in Tabel VI.1. weergegeven parameters.

TABEL VI.1

Vergelijking van de theoretisch bepaalde standaarddeviaties in de schatting van het gemiddelde van een eindig procesdeel met de via discrete simulatie bepaalde standaarddeviaties, voor verschillende tijdsconstanten. ($T_p = 100$).

n	T_a	T_m	$T_x = 120$		$T_x = 10$		$T_x = 1$	
			σ_{est}	s_{est}	σ_{est}	s_{est}	σ_{est}	s_{est}
1	100	50	0.321	0.318	0.375	0.387	0.139	0.138
1	100	10	0.579	0.571	0.801	0.852	0.402	0.408
1	100	5	0.611	0.598	0.889	0.915	0.552	0.585
1	100	1	0.613	0.621	0.968	0.944	0.853	1.017
2	50	10	0.259	0.257	0.465	0.464	0.266	0.266
2	50	5	0.291	0.291	0.538	0.533	0.377	0.374
2	50	1	0.317	0.318	0.603	0.599	0.595	0.701
10	10	5	0.0325	0.0324	0.0726	0.0712	0.111	0.120
10	10	1	0.0584	0.0606	0.131	0.131	0.234	0.294
20	5	1	0.0260	0.0281	0.0587	0.0680	0.134	0.173

De waarde van σ_{est} is vergeleken met de empirische waarde s_{est} , die bepaald is volgens:

$$s_{est} = \sqrt{\frac{250}{\sum_{i=1} (m_i^s - \mu_i^s)^2 / 249}}$$

verg. VI.14.

Hierin is μ_i^s de werkelijke en m_i^s de geschatte gemiddelde waarde van het i^e procesdeel.

Uit de resultaten in Tabel VI.1. blijkt, dat de theoretisch berekende waarden zeer goed overeenkomen met de empirische waarden.

Dat de overeenkomst verslechtert met afnemende tijdsconstante en met afnemende waarde van T_m , ligt aan het feit dat de gesimuleerde proceswaarden slechts op discrete tijdstippen zijn gedefinieerd, terwijl de theorie geldt voor processen met een continue tijdschaal.

Zou verg. VI.9. afgeleid worden voor discrete processen, dan zou blijken, dat het verschil tussen σ_{est} voor discrete en continue processen toeneemt met kleiner wordende tijdsconstante. Een soortgelijk effect is reeds in hoofdstuk II aangetoond (verg. II.21 en II.23).

VI.2.4. Invloed van de analysefout op de reproduceerbaarheid.

In Par. VI.2.2. is de variantie in het verschil tussen het werkelijke gemiddelde van een procesdeel en het gemiddelde van n met een onderlinge afstand T_a genomen monsters met grootte T_m berekend.

In praktische situaties zal het gemiddelde van een procesdeel geschat worden door monsters al of niet verzameld te analyseren en de analyseresultaten te middelen. De uiteindelijke reproduceerbaarheid is dan samengesteld uit een fout ten gevolge van het bemonsteren (σ_{est}) en de analysefout.

De gemiddelde waarde van een procesdeel kan geschat worden door de n monsters te verzamelen en het verzamelde monster te analyseren. Zou de analyse N maal herhaald worden, dan geldt voor de totale schattingsfout:

$$\sigma_{tot}^2 = \sigma_{est}^2 + \sigma_z^2/N$$

verg. VI.15.

Deze situatie kan om verschillende redenen niet steeds van toepassing zijn. Een mogelijke reden is, dat de monsters niet over lange tijd houdbaar zijn, zodat elk afzonderlijk monster zo snel mogelijk geanalyseerd moet worden.

In dat geval is het aantal analyses gelijk aan het aantal monsters, zodat voor de totale reproduceerbaarheid σ_{tot} geldt:

$$\sigma_{\text{tot}}^2 = \sigma_{\text{est}}^2 + \sigma_z^2/n$$

verg. VI.16.

Indien het proces ongecorrigeerd zou zijn, dan zou de totale variantie lineair afnemen met het aantal bepalingen:

$$\sigma_{\text{tot}}^2 = (\sigma_x^2 + \sigma_z^2)/n$$

verg. VI.17.

De reproduceerbaarheid wordt dan volledig bepaald door de variantie in de gemeten waarden.

VI.3. Implicaties voor bemonstering en analyse in de praktijk.

VI.3.1. Algemeen.

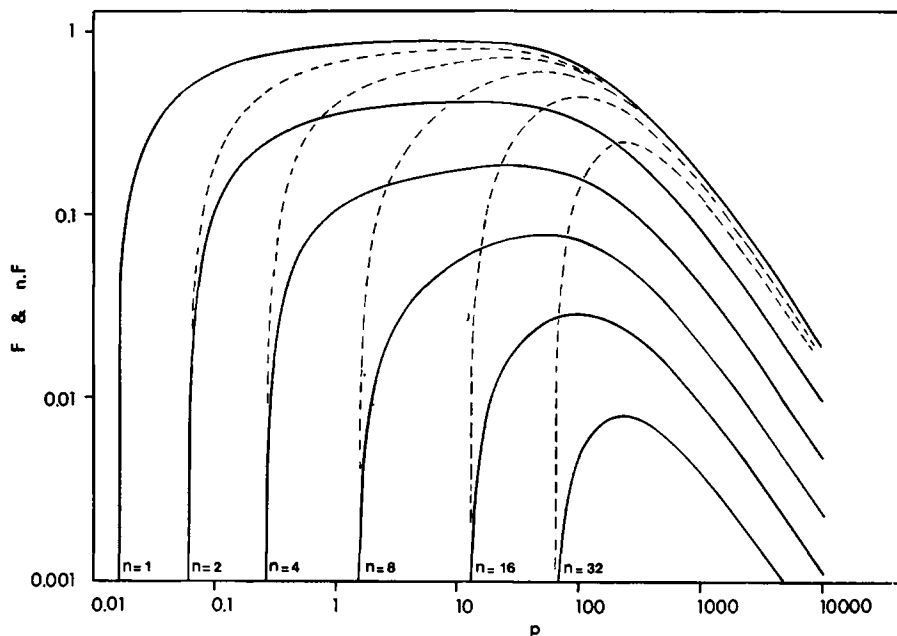
Om a priori te kunnen bepalen welk analyseschema nodig is om met een bepaalde nauwkeurigheid het gemiddelde van procesdelen te kunnen schatten is het nodig om de parameters van het proces te bepalen. In hoofdstuk II is beschreven hoe deze parameters (gemiddelde, standaarddeviatie en tijdsconstante) bepaald kunnen worden.

Om algemene relaties uit verg. VI.9 af te kunnen leiden is gebruikt gemaakt van een aantal genormeerde grootheden. Voor de reproduceerbaarheid wordt als genormeerde waarde genomen het quotient $\sigma_{\text{est}}/\sigma_x$. De lengte van het te controleren procesdeel kan uitgedrukt worden in eenheden van tijdsconstante: $n = T_p/l_x$. De monstergrootte kan uitgedrukt worden als fractie van de lengte T_p : $F = T_m/l_p$.

In Figuur VI.1. is met getrokken lijnen weergegeven welke relatieve monstergrootte F als functie van de genormeerde lengte p leidt tot een genormeerde reproduceerbaarheid van 0.1. Deze relatie is weergegeven voor verschillende aantallen monsters n . Met gestippelde lijnen is weergegeven hoe de totale grootte van het monster ($= n.F$) verloopt als functie van p .

Bij kleine waarden van p , waarbij de samenstelling binnen een procesdeel zeer homogeen is, is een klein aantal monsters van geringe omvang nodig om deze nauwkeurigheid te bereiken. Voor korte procesdelen en, bij grote tijdsconstanten, ook voor lange procesdelen zijn slechts een gering aantal kleine monsters nodig voor een nauwkeurige schatting.

Indien de monstergrootte F gelijk is aan nul, bestaat er een minimale waarde van p , waaronder bij een bepaald aantal monsters de genormeerde reproduceerbaarheid steeds kleiner is dan 0.1. In dit geval is de variatie binnen het procesdeel zo klein, dat zelfs bij een enkel monster met $F = 0$ de reproduceerbaarheid kleiner is dan 0.1. De minimale waarden van p voor verschillende aantallen monsters zijn weergegeven in Tabel VI.2.



Figuur VI.1: De relatieve monstergrootte $F (= T_m/T_p)$, nodig om een reproduceerbaarheid $\sigma_{est} = \sigma_x/10$ te bereiken, uitgezet als functie van de genormeerde lengte van het procesdeel $p (= T_p/T_x)$ voor verschillend aantal monsters n . Met ----- is het product nF uitgezet tegen p .

TABEL VI.2

Minimale waarden van $p (= T_p/T_x)$, waarvoor bij een bepaald aantal monsters n een waarden van σ_{est}/σ_x kan worden bereikt.

n	1	2	4	8	16	32	64	100
p	.0151	.0614	.2640	1.508	12.54	62.34	342.0	∞

Bij hoge p waarden varieert de samenstelling binnen een procesdeel zeer sterk en wordt een random variatie benaderd. In dit geval blijkt alleen het product van het aantal monsters en de monstergrootte van belang te zijn. Het is dus onbelangrijk of er veel kleine dan wel weinig grote monsters genomen worden. De totale hoeveelheid monster, die nodig is om een nauwkeurigheid van 0.1 te bereiken, neemt lineair af met p . Indien dus de lengte van het procesdeel veel groter is dan de tijdsconstante, zal de reproduceerbaarheid constant blijven bij constante verhouding T_m/T_x .

Bij $p \rightarrow \infty$ (een ongecorrleerd proces) en $T_m = 0$, wordt de genormeerde reproduceerbaarheid 0.1 als het aantal monsters

gelijk is aan 100.

Het meest interessant is het middengebied in Figuur VI.1, waar relatief ten opzichte van T_p de grootste monsters nodig zijn. Dit maximum in relatieve monstergrootte F wordt veroorzaakt door twee aan elkaar tegengestelde effecten. Bij processen met een grote tijdsconstante, dus bij kleine p waarden, zal de samenstelling binnen een procesdeel nauwelijks variëren. De samenstelling van kleine monsters zal dan nauwelijks van de omgeving afwijken, zodat een nauwkeurige schatting van het gemiddelde van het procesdeel mogelijk is. Bij ongecorreleerde processen, dus bij hoge p -waarden, worden de zeer snelle veranderingen in een monster met $T_m > 0$ uitgedempt. Het gemiddelde van elk afzonderlijk monster komt dan goed met het gemiddelde van het gehele proces overeen dus ook met het gemiddelde van een deel van het proces.

In Figuur VI.2.a. tot en met d. is voor vier verschillende tijdsconstanten, $T_x = 1000, 100, 10$ en 1 , de relatie σ_{est}/σ_x uitgezet als functie van de relatieve monstergrootte F . In elke figuur is dit verloop voor zeven verschillende aantallen monsters n uitgezet. De hoogst mogelijke waarde van F wordt gegeven door $1/n$. Bij de twee hoogste waarden van T_x , geeft een verhoging van F een geringe verbetering van de schattingsfout. Pas als F de waarde $1/n$ benadert, blijkt door een toename in F een afname in σ_{est} bereikt te kunnen worden. Dit betekent dus, dat pas als bijna het gehele procesdeel bemonsterd is, een vergroting van de monsters effect heeft. Bij hoge tijdsconstanten sorteert een verdubbeling van het aantal monsters veel meer effect dan een verdubbeling van de monstergrootte.

Bij kleine tijdsconstanten neemt de verhouding σ_{est}/σ_x wel af met de monstergrootte F . Als de tijdsconstante T_x naar nul nadert, zal een verdubbeling van F hetzelfde effect sorteren als een verdubbeling van het aantal monsters.

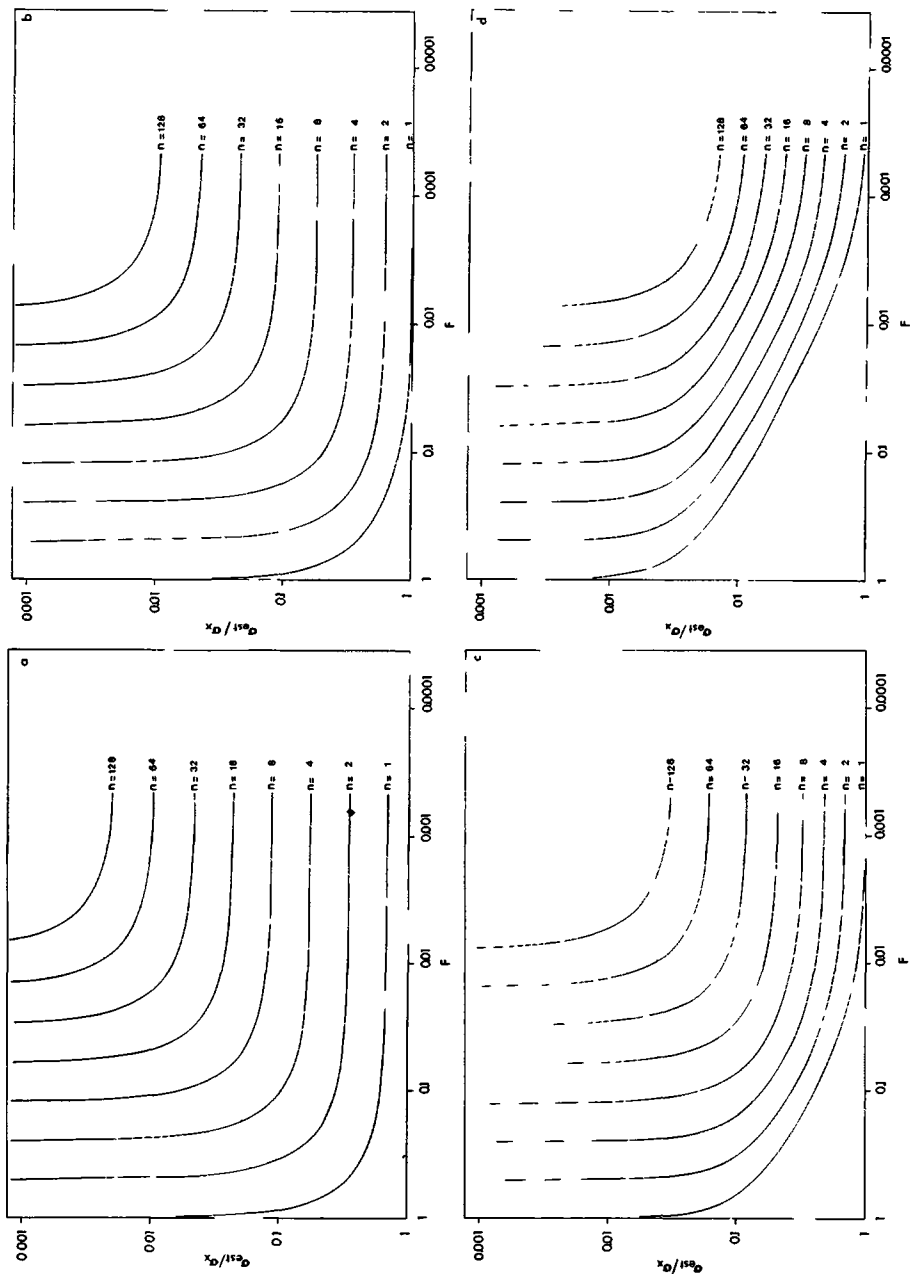
TABEL VI.3

Vergelijking van twee combinaties van het aantal monsters n en de relatieve monstergrootte $F (=T_m/T_x)$, die een gelijke waarde voor σ_{est}/σ_x opleveren.

p	n	F	σ_{est}/σ_x	n	F
1000	32	0.01	0.060	1	0.350
100	32	0.01	0.079	1	0.730
10	32	0.01	0.031	1	0.960
1	32	0.01	0.015	1	0.980

In Tabel VI.3. is berekend welke schattingsfout voor verschillende p waarden bereikt wordt met 32 monsters met een relatieve monstergrootte $F = 0.01$. Bovendien is weergegeven welke monstergrootte F nodig is om met een enkel monster dezelfde nauwkeurigheid te bereiken.

Voor beide gevallen is de totale monstergrootte te vergelijken. Bij $p = 1$, is de benodigde hoeveelheid monster bij $n = 1$ driemaal zo groot dan bij 32 monsters.



Figuur VI.2: Relatie tussen σ_{est}/σ_x en F voor verschillende n bij tijdsconstanten T_x gelijk aan 1000 (a), 100 (b), 10 (c) en 1 (d).

Samenvattend kan dus gesteld worden, dat het gemiddelde van een eindig procesdeel, dat autocorrelatie vertoont, nauwkeuriger met een groot aantal kleine monsters, dan met een klein aantal grote monsters te bepalen is.

In hoofdstuk II is aangetoond, dat de proces- en analyseparameters niet exact bepaald kunnen worden. Bij de schatting van de gemiddelde waarde als zodanig wordt, in tegenstelling tot real time controle en drempelwaarde controle, geen gebruik gemaakt van deze parameters. Om deze reden kan vrij gemakkelijk een pessimistische en optimistische schatting van de reproduceerbaarheid gemaakt worden, door in verg. VI.9 de boven- en ondergrenzen van de geschatte proces- en analyseparameters in te vullen.

VI.3.2. Het bemonsteren van een rivier.

Om het jaarlijkse gemiddelde gehalte van een component in een rivier te kunnen bepalen, dient een aantal monsters uit deze rivier genomen te worden.

De vraag is nu met welke nauwkeurigheid dit gemiddelde geschat kan worden, bij een bepaald aantal monsters van een beperkte grootte, die met een bepaalde fout geanalyseerd worden.

Omgekeerd kan de vraag gesteld worden naar het analyseschema, dat nodig is om het gemiddelde met een a priori vastgelegde nauwkeurigheid te kunnen schatten.

Bij de beantwoording van deze vragen, met betrekking tot de concentratie en de vracht van ammonium- en nitraten in de Rijn, zijn de in Tabel III.1. weergegeven parameters voor proces en analyse gebruikt.

De fout in de schatting van het werkelijke jaargemiddelde, Δ_{est} , hangt af van de waarden van σ_{est} en van σ_z en kan als volgt bepaald worden:

$$\Delta_{est} = t(P,n) \sqrt{\sigma_{est}^2 + \sigma_z^2/n}$$

verq. VI.18.

Hierin is $t(P,n)$ de Student's t-waarde bij n waarnemingen en een betrouwbaarheid van $P\%$.

In Figuur VI.3. is het verloop van Δ_{est} als functie van het aantal monsters n weergegeven voor de bepaling van het jaargemiddelde van het ammoniumgehalte. Het werkelijke verloop (in de onderste twee kurven) is vergeleken met het verloop van de schattingsfout (bovenste curve), indien aangenomen zou worden dat er geen autocorrelatie in de ammoniumconcentratie zou voorkomen. In dit laatste, hypothetische, geval wordt Δ_{est} gegeven door:

$$\Delta_{est} = t(P,n) \sqrt{(\sigma_x^2 + \sigma_z^2)/n}$$

verq. VI.19.

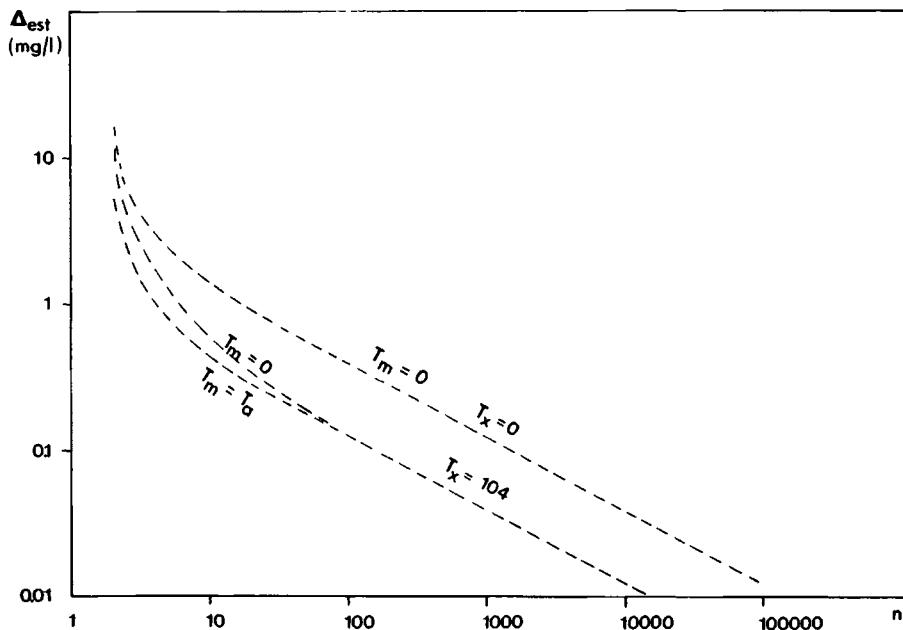
Wordt wel rekening gehouden met de tijdsconstante, dan blijkt de schattingsfout steeds geringer te zijn. Het werkelijke verloop van de schattingsfout is bepaald voor momentmonsters ($T_m = 0$) en

voor direct na elkaar volgende monsters ($T_m = T_a$). In het tweede geval wordt Δ_{est} bepaald door:

$$\Delta_{est} = t(P,n) \sigma_z^2/n$$

verg. VI.20.

Indien meer dan 100 monsters per jaar genomen worden is de schatting van het jaargemiddelde voor beide gevallen even nauwkeurig.



Figuur VI.3: Relatie tussen Δ_{est} (= de fout in de schatting van de gemiddelde ammoniumconcentratie over de periode van een jaar) en het aantal monsters n .

De relatie is uitgezet voor het hypothetische geval met $T_x = 0$, en voor het reële geval $T_x = 104$ dagen bij monstergroottes T_m gelijk aan 0 en aan de aftasttijd T_a .

Uit Figuur VI.3. is af te leiden, dat indien geen rekening wordt gehouden met de tijdsconstante van het proces, het aantal monsters, dat nodig lijkt om een bepaalde fout te bereiken, veel hoger is dan noodzakelijk. Om bijvoorbeeld een fout van 0.1 mg/l in de schatting van het jaargemiddelde te bereiken zouden in het hypothetische geval met $T_x = 0$ circa 1000 monsters nodig zijn, terwijl in werkelijkheid slechts 100 monsters nodig zijn.

Zeer vaak worden geen eisen gesteld aan een absolute schattingsfout maar aan een relatieve fout; dat wil zeggen de verhouding van absolute fout tot gemiddelde waarde: Δ_{est}/\bar{x} , waarbij \bar{x} de gemiddelde waarde van het proces of een deel van

het proces is.

TABEL VI.4.a

Aantal monsters n , dat werkelijk noodzakelijk is om het jaargemiddelde van enkele in de Rijn gemeten variabelen met een bepaalde relatieve fout Δ_{est}/\bar{x} te kunnen schatten.

variabele	verhouding Δ_{est}/\bar{x} (in %)			
	10%	5%	1%	$\frac{1}{2}\%$
NH_4^+ concentratie	24	73	1600	6300
NO_3^- concentratie	12	29	480	1900
NH_4^+ hoeveelheid	22	65	1400	5500
NO_3^- hoeveelheid	19	43	510	1900

In Tabel VI.4.a. is weergegeven hoeveel monsters nodig zijn om voor verschillende variabelen een jaargemiddelde met een relatieve fout van respectievelijk 10%, 5%, 1% en 0.5% te schatten. Ook deze waarden zijn berekend uitgaande van de in Tabel III.1. weergegeven parameters.

TABEL VI.4.b

Aantal monsters n , dat nodig zou zijn om het jaargemiddelde van enkele in de Rijn gemeten variabele met een bepaalde relatieve fout Δ_{est}/\bar{x} te kunnen schatten, in het hypothetische geval dat de tijdsconstanten van de variabelen gelijk zouden zijn aan 0.

variabele	verhouding Δ_{est}/\bar{x} (in %)			
	10%	5%	1%	$\frac{1}{2}\%$
NH_4^+ concentratie	160	640	16000	63000
NO_3^- concentratie	56	220	5400	21000
NH_4^+ hoeveelheid	85	330	8200	33000
NO_3^- hoeveelheid	97	380	9500	38000

Door Schippers e.a. (SC//) is eveneens berekend hoeveel monsters nodig zijn om deze relatieve fouten te bereiken. Bij hun berekeningen is echter geen rekening gehouden met de autocorrelatie en is dus impliciet aangenomen dat de waarnemingen, waaruit het gemiddelde bepaald wordt, aselekt zijn. Uitgaande van de parameters in Tabel III.1. kan berekend worden, welke aantallen in dit geval nodig zouden zijn. De resultaten zijn weergegeven in Tabel VI.4.b.

Bij vergelijking van de op twee verschillende wijzen verkregen resultaten blijkt, dat bij het niet in rekening brengen van de autocorrelatie een veelvoud van het aantal werkelijk noodzakelijke monsters zou worden geanalyseerd.

VI.4. Conclusies.

Uitgaande van de definitie voor eerste orde autoregressieve processen, is een formule afgeleid, waarmee de nauwkeurigheid van de schatting van het gemiddelde van een eindig procesdeel te kwantificeren is. In een aantal grensgevallen blijkt deze formule resultaten te leveren die aansluiten bij eerder beschreven theorieën.

Bij processen, die geen significante autocorrelatie vertonen, blijken de traditionele statistische wetten van toepassing te zijn. Bij processen, die een zeer grote mate van autocorrelatie bevatten, blijkt het gemiddelde van een procesdeel al zeer nauwkeurig met een enkel monster te schatten te zijn.

Als algemene conclusie is uit verg. VI.9 af te leiden, dat een toename van het aantal monsters van meer invloed is op de schattingsfout dan een toename van de grootte van de individuele monsters.

Bovendien is met voorbeelden aangetoond, dat in praktische gevallen wel degelijk met de autocorrelatie rekening gehouden moet worden, indien men het aantal benodigde monsters wil berekenen.

APPENDIX

Gegeven een proces, dat te beschrijven is met verg. III.7. Het ware gemiddelde van een deel van dit proces ter lengte T_p wordt aangeduid met μ_p . Het uit n monsters ter lengte T_m , die op een onderlinge afstand T_a genomen zijn, geschatte gemiddelde is m_p . De verwachtingswaarde van dit gemiddelde is:

$$E[m_p] = \frac{1}{nT_m} \sum_{i=0}^{n-1} \int_0^{T_m} E[x(iT_a + t)] dt$$

Omdat voor stationaire processen geldt, dat $E(x(t)) = \mu$ voor alle t , is $E(m_p)$ gelijk aan μ . Voor de variantie in m_p geldt:

$$\sigma_{m_p}^2 = \frac{1}{n^2 T_m^2} \sum_{i=0}^{n-1} \sum_{j=0}^{n-1} \int_0^{T_m} \int_0^{T_m} E[\{x(iT_a + t_1) - \mu\} \cdot \{x(jT_a + t_2) - \mu\}] dt_1 dt_2$$

Substitutie van de definitie van de autocorrelatiefunctie geeft:

$$\sigma_{m_p}^2 = \frac{\sigma_x^2}{n^2 T_m^2} \sum_{i=0}^{n-1} \sum_{j=0}^{n-1} \int_0^{T_m} \int_0^{T_m} \phi(|iT_a + t_1 - jT_a - t_2|) dt_1 dt_2$$

Opsplitsen van de sommatietermen geeft:

$$\begin{aligned} \sigma_{m_p}^2 &= \frac{\sigma_x^2}{n^2 T_m^2} \sum_{i=0}^{n-1} \int_0^{T_m} \int_0^{T_m} \phi(|t_1 - t_2|) dt_1 dt_2 \\ &+ \frac{\sigma_x^2}{n^2 T_m^2} \sum_{i=0}^{n-1} \sum_{j \neq i}^{n-1} \int_0^{T_m} \int_0^{T_m} \phi\{|(i-j)T_a + t_1 - t_2|\} dt_1 dt_2 \end{aligned}$$

(A)

Uitwerken van de eerste term van het rechterlid van deze vergelijking met behulp van verg. III.12 geeft:

$$\begin{aligned} \frac{\sigma_x^2}{nT_m^2} \int_0^{T_m} \int_0^{T_m} \phi_A |t_1 - t_2| dt_1 dt_2 &= \\ \frac{\sigma_x^2}{nT_m^2} \int_0^{T_m} \left[\int_0^{t_2} \phi_A (t_2 - t_1) dt_1 + \int_{t_2}^{T_m} \phi_A (t_1 - t_2) dt_1 \right] dt_2 &= \\ \frac{\sigma_x^2}{nT_m^2} \int_0^{T_m} \{2 - A t_2 - A (T_m + t_2)\} dt_2 &= \frac{2\sigma_x^2 T_m^2}{nT_m^2} \left(\frac{T_m}{T_x} - 1 + A T_m \right) \end{aligned}$$

Uitwerken van de andere term geeft:

$$\frac{\sigma_x^2}{n^2 T_m^2} \sum_{i=0}^{n-1} \sum_{j \neq i}^{n-1} A (|i-j|) T_a \cdot \int_0^{T_m} \int_0^{T_m} \phi_A (t_2 - t_1) dt_1 dt_2$$

De dubbelintegraal en de sommatie zijn afzonderlijk uit te rekenen. De dubbelintegraal resulteert in:

$$\int_0^T A^{t_1} dt_1 \cdot \int_0^T A^{-t_2} dt_2 = T_x^2 (A^{T_m} + A^{-T_m} - 2)$$

en de sommatie in:

$$\sum_{i=0}^{n-1} \sum_{j \neq i}^{n-1} (|i-j|) T_a = 2 \sum_{i=0}^{n-1} \sum_{j=i+1}^{n-1} (j-i) T_a = 2 \sum_{i=0}^{n-1} \left[A^{-iT_a} \sum_{j=i+1}^{n-1} A^{jT_a} \right]$$

$$\frac{2nA^{T_a}}{1-A^{T_a}} - \frac{2A^{nT_a}}{1-A^{T_a}} \sum_{i=0}^{n-1} A^{-iT_a} = \frac{2nA^{T_a}}{1-A^{T_a}} - \frac{2A^{T_a}(1-A^{nT_a})}{(1-A^{T_a})^2}$$

Samenvoegen geeft voor (A):

$$\frac{2\sigma_x^2 T_x^2}{nT_m^2} \{ (A^{T_m} + A^{-T_m} - 2) \frac{A^{T_a}}{1-A^{T_a}} \left(1 - \frac{1-A^{nT_a}}{n-A^{T_a}} \right) \}$$

Dit is verg. VI.6.

De covariantie $\sigma_{\mu_p \mu_p}$ is:

$$\begin{aligned}\sigma_{\mu_p \mu_p} &= \frac{1}{nT_m T_p} \sum_{i=0}^{n-1} \int_0^T \int_0^T E[\{x(iT_a + t_1) - \mu\} \cdot \{x(t_2) - \mu\}] dt_1 dt_2 = \\ &= \frac{\sigma_x^2}{nT_m T_p} \sum_{i=0}^{n-1} \int_0^T \int_0^T \phi(|iT_a + t_1 - t_2|) dt_1 dt_2 \\ &= \frac{\sigma_x^2}{nT_m T_p} \sum_{i=0}^{n-1} \int_0^T \int_0^T A |iT_a + t_1 - t_2| dt_1 dt_2\end{aligned}$$

Uitwerken van sommaties en integralen geeft:

$$\begin{aligned}&\frac{\sigma_x^2}{nT_m T_p} \sum_{i=0}^{n-1} \int_0^T \int_0^T \left[\int_0^{iT_a + t_1} A (iT_a + t_1 - t_2) dt_2 \cdot \int_{iT_a + t_1}^T A (t_2 - iT_a - t_1) dt_2 \right] dt_1 = \\ &\frac{\sigma_x^2}{nT_m T_p} \sum_{i=0}^{n-1} \int_0^T \{ 2 - A (iT_a + t_1) - A (T - iT_a - t_1) \} dt_1 \\ &\frac{\sigma_x^2}{nT_m T_p} \left\{ \frac{2nT_m}{T_x} + (A^T_m - 1) \sum_{i=0}^{n-1} A^{iT_a} - (A^{-T_m} - 1) A^T_p \sum_{i=0}^{n-1} A^{-iT_a} \right\}\end{aligned}$$

Uitwerken van sommaties geeft verg. VI.8.

LIJST VAN DEFINITIES:

Van een SYSTEEM is sprake, als een aantal objecten in een zodanige relatie staan, dat zij een min of meer zelfstandig geheel vormen.

Een MODEL is een systeem, dat een zodanige afbeelding is van een origineel systeem, dat de structuur van het origineel expliciet wordt gemaakt in de afbeelding.

Van een MATHEMATISCH model is sprake als deze afbeelding in een of meer mathematische formules is weer te geven.

Men spreekt van een DYNAMISCH SYSTEEM als toestandsvergelijkingen gebruikt worden om een systeem te beschrijven.

Een PROCES is de toestand van het systeem als functie van de tijd.

Een CONTINU PROCES is een proces, dat in de tijd (of ruimte) onbegrensd is, m.a.w. het proces wordt geacht begonnen te zijn op $t = -\infty$ en te eindigen op $t = +\infty$.

Een BATCHPROCES is een proces, dat in de tijd (of ruimte) begrensd is, dat wil zeggen het proces wordt gestart op tijdstip t en beëindigd op tijdstip $t+T$. T is dan de tijdsduur of realisatietijd van het batchproces.

Een systeem is MULTIDIMENSIONAAL als de toestand door meerdere variabelen beschreven wordt. De toestand wordt dan beschreven door de toestandsvector. Het proces is dan samengesteld uit meerdere procesvariabelen.

Een TIJDSERIE of TIJDREEKS bestaat uit op discrete tijdstippen verkregen waarnemingen van een procesvariabele.

Van een REALISATIE van een proces is sprake, als het verloop van een proces over een tijd T is waargenomen. T is dan de realisatie- of observatietijd.

(Batch processen worden meestal over de gehele tijdsduur waargenomen, zodat in dit geval de tijdsduur en realisatietijd equivalent zijn).

Een proces heet DETERMINISTISCH als de relatie tussen toestand en tijd (c.q. positie) vastligt door een functie.

Een proces heet STOCHASTISCH als de relatie tussen toestand en tijd (c.q. positie) alleen in termen van kansverdelingen te beschrijven is.

Van een MARKOV-proces is sprake, als de kansverdeling van de toestand op tijdstip $t+T_1$, gegeven de toestanden op $t-T_2$ (voor alle $T_2 \geq 0$) uitsluitend afhangt van de meest recente toestand, dus op tijd t .

Een proces wordt aangeduid met de term WITTE RUIS als de autocorrelatiefunctie een diracfunctie is en de verwachtingswaarde nul is.

Een waarschijnlijkheidsverdeling is UNIFORM als alle mogelijke waarden in een interval een gelijke kans van voorkomen hebben.

Een waarschijnlijkheidsverdeling heet GAUSSISCH of NORMAAL, als de kansverdelingsfunctie een gausskurve is, die vastligt door een verwachtingswaarde en een standaarddeviatie.

Onder WATERAFVOER of DEBIET wordt verstaan de hoeveelheid water, die per tijdseenheid een bepaalde doorsnede van een rivier (of pijp) passeert.

Onder VRACHT of HOEVEELHEID van een komponent wordt verstaan de hoeveelheid van die komponent, die een doorsnede van een rivier passeert.

LITERATUUR

- AC68 R.L. Ackoff; M.W. Sasieni;
Fundamentals of Operations Research.
John Wiley and Sons, New York (1968).
- AG73 R. D'Agostinho; F.S. Pearson;
Biometrika, 60, 613-622 (1973).
- AK71 Arbeitskreis 'Automation in der Analyse';
Z. anal. Chem.; 256, 257 - 270 (1971).
- AK73 Arbeitskreis 'Automation in der Analyse';
Talanta; 20, 811 - 827 (1973).
- BA28 B. Baule; A. Benedetti-Pichler;
Z. anal. Chem.; 74, 442 - 456 (1928).
- BA46 M.S. Bartlett;
J. Royal Stat. Soc.; 88, 27 - 41 (1946).
- BA66 M.S. Bartlett;
An Introduction to Stochastic Processes.
University Press, Cambridge (1966).
- BA72 J.A. Battjes;
De Ingenieur; 84(2/), B44 - B51 (1972).
- BA76 A. Barbe;
IEEE Trans. Inform. Theory; IT-22, 96 - 102 (1976).
- BE56 A.A. Benedetti-Pichler;
Sampling for Chemical Analysis.
in: W.G. Berl;
Physical Methods in Chemical Analysis.
New York (1956).
- BE69 P.R. Bevington;
Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences.
McGraw-Hill, New York (1969).
- BF75 M.B. Beck; P.C. Young;
Identification and Parameter Estimation of DO-BOD models
Using the Extended Kalman Filter.
Report CJED/F-Control/TR93; Department of Engineering;
University of Cambridge; (1975).
- BF76 M.B. Beck;
Water Research; 10, 575 - 595 (1976).
- BL73 I.F. Blake; W.C. Lindsey;
IEEE Trans. Inform. Theory; IT-19(3), 295 - 315 (1973).

- B070 G.E.P. Box; G.M. Jenkins;
Time Series Analysis. Forecasting and Control.
Holden Day, San Francisco (1970).
- BR59 S.H. Brooks;
Operations Research; 7, 430 - 451 (1959).
- BR63 R.G. Brown;
Smoothing, Forecasting and Prediction of Discrete Time series.
Prentice Hall Inc., Englewoods Cliffs N.Y. (1963).
- BR69 A.E. Bryson; Y.C. Ho;
Applied Optimal Control.
Waltham; Massachussets; Blaisdell (1969).
- BR75 K. Brammer; G. Siffling;
Kalman-Bucy-Filter. Deterministische Beobachtung und
Stochastische Filterung.
R. Oldenbourg Verlag, Muenchen (1975).
- BR77 L.J. Brasser;
Handboek voor Milieubeheer; II-5.1; (febr. 1977).
Vermaende Zonen, IJmuiden (1977).
- DA72 O.L. Davies; P.L. Goldsmith;
Statistical Methods in Research and Production.
Oliver and Boyd, Edinburg (1972).
- DE60 Deutsche Einheitsverfahren, zur Wasser, Abwasser und
Schlammuntersuchung.
Fachgruppe der Wasserchemie der G.D.C.
Verlag Chemie, Weinheim (1966).
- DE73 S.N. Deming; S.L. Morgan;
Anal. Chem.; 45(3) 278A - 283A (1973).
- D169 W.J. Dixon; F.J. Massey;
Introduction to statistical Analysis.
McGrawHill Kogashuka Ltd, Tokyo (1969).
- DU75 F.P. Dupuis; A. Dijkstra;
Anal. Chem.; 47, 379 - 383 (1975).
- DU77 F.P. Dupuis;
Information theory applied to the Interpretation
of Infrared Spectra for Identification and
Classification of organic compounds.
Thesis; Utrecht (1977).
- D062 K. Doerffel;
Beurteilung von Analysenverfahren und Ergebnissen.
Springer, Berlin (1972).
- DY72 A. Dijkstra;
Chem. Weekbl.; 67, 13 - 16 (15/12/1972).

- EC69 K. Eckschlager; R.A. Chalmers;
Errors, Measurement, and Results in Chemical Analysis.
Van Nostrand Reinhold, New York (1969).
- EC77 K. Eckschlager;
Anal. Chem.; 49(8), 1265 - 1267 (1975).
- FI75 J.J. Fitzgerald; J.D. Winefordner;
Rev. Anal. Chem.; 11(4), 229 - 316 (1975).
- GO72 G. Gottschalk;
Z. anal. Chem.; 258, 1 - 12 (1972).
- GO73 G. Gottschalk; I.L. Marr;
Talanta; 20, 811 - 827 (1973).
- GR71 P.M.E.M. van der Grinten;
De Ingenieur; 83(11), E11-E21 (1971).
- GR73 P.M.E.M. van der Grinten; J.M.H. Lenoir;
Statistische Procesbeheersing.
Prisma Technica 50; Het Spectrum, Utrecht (1973).
- GR75 St. Grys;
Z. anal. Chem.; 273, 177 - 181 (1975).
- HA62 E.J. Hannan;
Fine Series Analysis.
Methuen, London; Wiley, New York (1962).
- HA73 A.F.G. Hanken; H.A. Reuver;
Inleiding tot de Systeemleer.
Stenfert Kroese, Leiden (1973).
- HE66 H. Heffes;
I.E.E.E. Trans. Aut. Control; AC-11(3), 541 - 543 (1969).
- HO60 K. Hoell;
Untersuchung, Beurteilung, Aufbereitung von Wasser.
W. de Gruyter, Berlin (1960).
- HU66 C.E. Hutchinson;
IEEE Trans. Aut. Control; AC-11, 324, (1966).
- JO76 A. Johnson;
Elementary Process Dynamics and Control.
Delftse Uitgevers Maatschappij, Delft (1976).
- IK76 Bericht ueber die physikalisch-chemischen Untersuchungen
des Rheins; VI; 1966 - 1971.
Internationale Kommission zum Schutze des Rheins gegen
Verunreinigung, Koblenz (1976).
- IM76 K.A. Immink; A.L. Nagel;
Automatica; 12, 623 - 627 (1976).

- IN/4 J.D. Ingle;
J. Chem. Ed.; 51(2), 100 - 105 (1974).
- KA60 R.E. Kalman;
Trans. A.S.M.E., D, J. Basic Eng.; 82, 35 - 95 (1960).
- KA61 R.E. Kalman; R.S. Bucy;
Trans. A.S.M.E., D, J. Basic Eng.; 83, 95 - 108 (1961).
- KA63 R.E. Kalman;
New Methods in Wiener Filtering Theory;
in: J.L. Bogdanov; F. Kozin;
Proceedings of the First Symposium on Engineering Application
of Random Function Theory and Probability.
Wiley; New York, (1963).
- KA65 H. Kaiser;
Z. anal. Chem.; 209, 1 - 18 (1965).
- KA70 R. Kaiser;
Allg. u. Prakt. Chem.; 406 - 410 (21/12/1970).
- KA72 H. Kaiser;
Z. anal. Chem.; 260, 252 - 260 (1972).
- KA74 T. Kailath;
IEEE Trans. Inform. Theory; IT-20, 146 - 181 (1974).
- KF73 J.A.G.M. Kerbosch; R.W. Sierenberg;
Discrete simulatie met behulp van ALGOL, FORTRAN, PLI.
Samsom Uitgeverij, Alphen aan de Rijn, Brussel, (1973).
- KE76 H. Kelker;
Z. anal. Chem.; 280(1), 1 - 8 (1976).
- KH70 H. Kaiser;
Anal. Chem.; 42(2), 24A; 42(4), 26A (1970).
- KI70 H. Kim;
J. Chem. Ed.; 47, 120 (1970).
- KL76 L. Kleinrock;
Queueing Theory; Part I, II;
John Wiley, New York (1976).
- KOb9 F.A. Kolthoff; P.J. Elving;
Treatise on Analytical Chemistry. Part I, Volume I;
The Interscience Encyclopedia Inc., New York (1959).
- KO71 D. Kortlandt; R.L. Zwart;
Chemical Engineering; 66 - 72; november (1971).
- KU63 L. Kuipers; R. Timman;
Handboek der Wiskunde.
Scheltema & Holkema N.V., Amsterdam (1963).

- KW72 H.K. Kwakernaak; R. Sivan;
Linear Optimal Control Systems.
Wiley Interscience, New York (1972).
- LA69 H.J. Landsman;
Ned. Chem. Ind.; 11, 562 - 565 (18/11/1969).
- LE69 F.A. Leemans;
Chem. Weekbl.; 64, 17 - 22 (16/5/1969).
- LF71 F.A. Leemans;
Anal. Chem.; 43(9), 36A - 49A (1971).
- LI77 C. Liteanu; I.L. Panovici;
Talanta; 24, 196 - 199 (1977).
- LI77 C. Liteanu; E. Hopirteanu;
Z. anal. Chem.; 288, 59 - 61 (1977).
- MA73 D.L. Massart;
J. of Chromatography; 79, 157 - 163 (1973).
- MA75 D.L. Massart; L. Kaufman;
Anal. Chem.; 47(14), 1244A - 1257A (1975).
- MA76 G. van Marlen; A. Dijkstra;
Anal. Chem.; 48, 595 - 598 (1976).
- MA77 D.L. Massart; H. de Clerq; R. Smits;
Optimal Selection and Combination of Analytical Methods.
in: W. Fresenius;
Reviews on Analytical Chemistry; Euroanalysis II.
Masson, Paris (1977).
- ME65 J. Meiron;
J. Opt. Am. Soc.; 55, 1105 (1965).
- MF70 R.K. Mehra;
IEFE Trans. Aut. Contr.; AC-15 (2), 175 - 184 (1970).
- MO67 A.L. van der Mooren;
Homogeniseren van stortgoederen, in het bijzonder steenkool.
Thesis, Delft (1967).
- MU77 P.J.W.M. Müskens; W.G.J. Hengens;
Water Research; 11, 509 - 515 (1977).
- RI44 S.O. Rice;
Bell Syst. Techn. J.; 23(4), 282 - 322 (1944).
- RI45 S.O. Rice;
Bell Syst. Techn. J.; 24(1), 46 - 158 (1945).
- SC77 J.C. Schippers; H. Hofman; J. Roelands;
H2O; 10(3) 70 - 74 (1977).

- SM65 Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water.
American Public Health Association, New York (1965).
- SH49 C.E. Shannon; W. Weaver;
The Mathematical theory of Communication.
The University of Illinois Press, Urbana (1949).
- SK63 D.A. Skoog; D.M. West;
Fundamentals of Analytical Chemistry.
Holt, Rinehart and Winston, New York (1963).
- SO76 R.K. Som;
A Manual of Sampling Techniques.
Heinemann, London (1976).
- SR59 A.B.L. Srivastava;
Biometrika; 46, 114 - 122 (1959).
- SF77 H.J. Steudel; S.M. Pandit; S.M. Wu;
Management Science; 24(4), 456 - 463 (1977).
- TH70 H. Theil; J.C.G. Boot; T. Kloek;
Voorspellen en beslissen.
Marka 9; Het Spectrum, Utrecht (1970).
- VA76 B.G.M. Vandeginste;
Monsters in de Wachtkamer van het Laboratorium.
Voordracht, Symposium Amsterdam 18/5/1976.
- VA77 B.G.M. Vandeginste;
Analytical Letters; 10(9), 661 - 672 (1977).
- VI69 J. Visman;
Materials Research and Standards, MTRSA; 11(9), 9 (1969).
- VI71 J. Visman; A.J. Duncan; M. Lerner;
Materials Research and Standards, MTRSA; 11(8), 32 - 37 (1971).
- VO69 H. Voetter; F. Huyten;
Z. anal. Chem.; 245, 11 - 20 (1969).
- WA75 H.M. Wagner;
Principles of Operations Research.
Prentice Hall International Inc., London (1975).
- WA76 W.F. van der Waard;
De Bereiding van Penicilline; Een voorbeeld van het gebruik
van Microorganismen in de Procesindustrie.
in: F. Wensicht;
De Microbiologie drie eeuwen na Anthoni van Leeuwenhoek.
Centrum voor Landbouwpublicaties en Landbouwdocumentatie,
Wageningen (1976).
- WE65 W.E. Wentworth;
J. Chem. Ed. 42; 96, 162, (1965).

- WI49 N. Wiener;
Extrapolation, Interpolation and Smoothing of Stationary
Time Series.
The MIT Press, Cambridge, Massachussets (1949).
- WI69 E.G.F. van Winkel; D.J. Fraser;
Tijdreeksvoorspellingen en hun Bewaking.
N. Samsom N.V.; Alphen aan de Rijn (1969).
- WY56 M.L. Wijvekate;
Statistica Neerlandica; 10, 55 - 63 (1956).
- WY72 M.L. Wijvekate;
Verklarende Statistiek.
Aula 39; Het Spectrum, Utrecht (1966).
- Y075 W.J. Youden; E.H. Steiner;
Statistical Manual of the A.O.A.C.
Association of Official Analytical Chemists, Washington DC (1975).
- ZT66 Zahlentafeln der physikalisch-chemischen
Untersuchungen des Rheins sowie der Mosel/Koblenz.
Internationale Kommission zum Schutze des Rheins
gegen Verunreinigung, Koblenz (1966 t/m 1974).

SAMENVATTING

In deze dissertatie zijn een drietal aspecten onderzocht van procesbewaking, die worden aangeduid met de termen: real time controle, drempelwaarde controle en controle achteraf.

Om een proces te bewaken is een analyseschema noodzakelijk, volgens welk monsters genomen en geanalyseerd worden en de verkregen meetwaarden verwerkt worden.

Het doel van dit onderzoek is het kwantificeren van de nauwkeurigheid, die bij real time controle of controle achteraf wordt bereikt, of de betrouwbaarheid bij drempelwaarde controle. Hiervan kan gebruik gemaakt worden om een optimaal analyseschema te selecteren.

De nauwkeurigheid en betrouwbaarheid kunnen gekwantificeerd worden, indien zowel voor de te gebruiken analyseprocedure als voor het te bewaken proces een mathematisch model beschikbaar is (hoofdstuk III).

In het model voor de analyseprocedure is aangenomen, dat de afwijkingen tussen gemeten en werkelijke waarden door een ruisterm te beschrijven zijn, waarvan de standaarddeviatie een maat is voor de analysefout.

Voor het proces is een eerste orde autoregressief model gekozen, dat te gebruiken is voor de beschrijving van zowel continue als batch-processen.

Om theoretische resultaten aan praktische gevallen te toetsen, is gebruik gemaakt van reële meetwaarden.

Als voorbeeld voor continue processen is gebruik gemaakt van meetwaarden van de concentratie (in mg/l) en hoeveelheid (in kg/s) ammonium, nitraat en nitriet in de Rijn en van meetwaarden van de temperatuur ($^{\circ}\text{C}$) en het debiet (m^3/s). Met behulp van de autocorrelatie (Hoofdstuk II) kunnen de procesparameters (σ_x en T_x) en de fout (σ_z) van analyseprocedure bepaald worden.

Uit de beschikbare meetwaarden blijkt, dat de concentratie en hoeveelheid ammonium, nitraat en nitriet met een duidelijk aantoonbare fout waargenomen worden, terwijl de temperatuur en het debiet met een verwaarloosbare fout worden bepaald. Voor de ammonium concentratie werd de uit het autocorrelogram bepaalde analysefout met een variantieanalyse geverifieerd. De analysefout blijkt een resultante te zijn van de meetfout en fouten ten gevolge van de monsternamen.

De tijdsconstanten T_x van alle variabelen bedragen ongeveer 1 a 4 maanden. De temperatuur blijkt volgens een jaarpatroon te verlopen.

De bereiding van penicilline is gebruikt als een voorbeeld van een batchproces. Hiervoor zijn meetgegevens onderzocht van de concentratie van in het reactiemengsel opgeloste zuurstof (Hoofdstuk III). Uit meetgegevens van een aantal realisaties kon een schatting gemaakt worden zowel van de tijdsconstante van het proces als van de analysefout en de processtandaarddeviatie.

Bij het real time controleren (Hoofdstuk IV) van een proces wordt gebruik gemaakt van de autocorrelatiefunctie om een proces te reconstrueren, dat wil zeggen om uit de van fouten voorziene meetwaarden zo nauwkeurig mogelijk de werkelijke proceswaarden te schatten en de niet waargenomen proceswaarden te voorspellen. De

methode, die gebruikt wordt om de meetwaarden te corrigeren, wordt de Kalmanfiltermethode genoemd. Bij toepassing van deze methode op de concentratie ammonium en nitraat zal met een meting in vijf dagen een kleinere reconstructiefout bereikt worden, dan zonder gebruik van filtering met een meting per dag te bereiken zou zijn. Bij batch processen blijkt de reconstructiefout ten opzichte van de analysefout ongeveer met een factor drie gereduceerd te kunnen worden.

Bij deze conclusies dient echter de nodige voorzichtigheid in acht genomen te worden, omdat de uit de meetwaarden verkregen modelparameters schattingen zijn, die van de werkelijke waarden af kunnen wijken, zodat er verschillen kunnen ontstaan tussen de theoretisch bepaalde en werkelijke reconstructiefout. Door rekening te houden met de fouten in de geschatte proces- en analyseparameters kan naast de meest waarschijnlijke reconstructiefout ook een optimistische en pessimistische waarde worden berekend. Zelfs in het pessimistische geval blijkt voor de bestudeerde variabelen de toepassing van het Kalmanfilter zinvol te zijn.

Bij drempelwaarde controle (Hoofdstuk V) kan een grote tijdsconstante besparingen van het aantal benodigde metingen opleveren. Door de autocorrelatiefunctie als voorspeller te gebruiken en rekening te houden met de voorspelfout is het mogelijk te bepalen hoe lang het zal duren voordat de kans op de overschrijding van de drempelwaarde een bepaald niveau heeft bereikt. Op dit tijdstip zal dan een meting worden gedaan om de feitelijke proceswaarde beter te kunnen schatten. Zodoende worden geen metingen verricht op de tijdstippen, waarop voldoende zekerheid is, dat er geen drempelwaardeoverschrijding plaats zal vinden. Een belangrijke parameter bij deze wijze van drempelwaardecontrole is de betrouwbaarheidsfactor $N(P)$, die de grootte van het betrouwbaarheidsinterval in de voorspellingen weergeeft. Een toename in $N(P)$ zal een verkleining geven van de kans op een gemiste drempelwaardeoverschrijding (dus een verhoging van de betrouwbaarheid), maar zal ook betekenen, dat het aantal benodigde meetwaarden toeneemt. Omdat zowel de betrouwbaarheid als het aantal meetwaarden theoretisch te berekenen is, is het mogelijk om de optimale waarde van $N(P)$ te bepalen.

Bij toepassing op reële situaties dient er rekening mee gehouden te worden dat deze methode alleen uitgewerkt is voor processen met een bij benadering normale verdeling. Omdat de waarden van de procesvariabelen in de Rijn in het algemeen asymmetrisch zijn verdeeld, is het nodig om deze data te transformeren. In het algemeen blijkt een transformatie met de logaritme een symmetrische en bij benadering normale verdeling te geven.

De tijdsconstante van een proces moet ook in rekening gebracht worden bij controle achteraf (Hoofdstuk VI). Hierbij wordt de echte gemiddelde samenstelling van een eindig procesdeel geschat door een beperkt aantal monsters te analyseren en de analyseresultaten te middelen. Voor eerste orde autoregressieve processen is een formule afgeleid, die de reproduceerbaarheid in de schatting van het ware gemiddelde weergeeft als functie van de lengte van het procesdeel, het aantal monsters, de monstergrootte

en de analysefout. De formule is getoetst aan simulaties. Uit berekeningen met deze formule blijkt dat de kennis en het gebruik van de tijdsconstante van een proces een aanzienlijke besparing kan leveren in de totale hoeveelheid benodigd monster en het aantal te verrichten analyses. Als regel blijkt de schatting van het gemiddelde nauwkeuriger te zijn, wanneer veel kleine monsters worden gebruikt in plaats van weinige grote.

Als slotconclusie kan gesteld worden, dat het opstellen van een model voor proces en analyse onontbeerlijk is bij het bepalen van de nauwkeurigheid of betrouwbaarheid van procesbewaking. Het verdient verder aanbeveling om, indien mogelijk, gebruik te maken van multivariabele modellen voor het te bestuderen proces. De parameters hiervoor zijn af te leiden uit de kruiscorrelaties tussen variabelen, afkomstig van verschillende chemische of fysische grootheden of van verschillende meetposities. In het bijzonder de in de Rijn geconstateerde kruiscorrelaties tussen de temperatuur en de hoeveelheid ammonium en tussen het debiet en de hoeveelheid nitraat, duiden erop dat de toepassing van multivariabele modellen en ook het multivariabele Kalmanfilter zinvol kan zijn.

SUMMARY

The subject of this thesis is process monitoring. Three aspects of this subject, referred to as real time monitoring, threshold monitoring and checking afterwards, are investigated.

For monitoring a process a scheme of analysis is necessary. According to this scheme samples are taken and analyzed and the measurement values are processed.

The aim of the investigation presented is quantifying on one hand the precision of real time monitoring and checking afterwards and on the other hand the reliability of threshold monitoring. This information is needed for selecting an optimal scheme of analysis. The precision and reliability can only be quantified if models of both the analyzing procedure and the process to be monitored are available (Chapter III).

The model of the analyzing procedure describes the relation between measured and real values. An important parameter in this model is the standard deviation of the analysis.

For the process a first order autoregressive model is used. Parameters in this model are the time constant and standard deviation of the process. This model can be applied to continuous as well as batch processes.

Results obtained from theoretical considerations are validated with real data. As an example of a continuous process some variables from the river Rhine are used. The variables investigated are the concentration (mg/l) and load (kg/s) of ammonium, nitrate and nitrite ions and also the water temperature ($^{\circ}\text{C}$) and water flow (m^3/s). Using the autocorrelation technique the time constant and the standard deviation of the process as well as the error of analysis can be determined (Chapter II). The concentration and load values are shown to be analyzed with a considerable error, whereas the measurement error for the temperature and waterflow seems to be negligible.

The error of analysis, found with the autocorrelogram of the ammonium concentration, could be verified by an analysis of variance, which indicated that the total error is a result of the measurement error and the error of sampling.

The time constants of all variables, except the temperature, are found to be about one to four months. The watertemperature is determined by a seasonal effect.

As an example of a batch process the manufacturing of penicillin was used. The variable investigated is the concentration of oxygen dissolved in the reaction mixture. The data available from a number of realizations enabled the estimation of the time constant as well as the standard deviations of the process and the analyzing procedure.

The first application, for which the models of process and analysis are used, is real time monitoring.

A process value at time t has to be estimated from measurement values until time t . If the process value at time t is not measured itself, it has to be estimated by prediction using the autocorrelation function. If, however, the process value at time t is measured, the best estimation of the real process value is obtained by correcting the measurement value using the Kalman

filter procedure.

The procedure consisting of prediction and correction is called reconstruction. The reconstruction error quantifies the average precision, with which process values are estimated by filtering or prediction. This error increases with increasing time between successive analyses and with increasing error of analysis. The Kalman filter is shown to be useful, if the error of analysis is a considerable part of the process standard deviation. The reconstruction error, which can be achieved by measuring the concentration ammonium or nitrate daily without filtering or prediction, can also be achieved, if filtering and prediction are applied to measurements, which are obtained only once in five days. For the batchprocess investigated the reconstruction error turns out to decrease with a factor three using the Kalman filter.

However, care has to be taken drawing these conclusions, because the reconstruction error is calculated with parameters of process and analysis, which are estimated. Taking into account the estimation errors, an optimistic and pessimistic value of the reconstruction error can be calculated. Even the pessimistic approach shows that application of filtering and prediction is useful.

The models of process and analysis are also helpful in designing a measuring scheme, which is optimal for threshold monitoring. In this case samples are only taken and analyzed, when the probability of a threshold exceeding reaches a certain predetermined value. As long as this value is not reached, there is sufficient guarantee that the process will not exceed the threshold value, and sampling and analyzing are superfluous. The probability of a threshold exceeding can be determined using the autocorrelation function for prediction and for calculating the prediction error.

The measuring scheme can be optimized with regard to the reliability, which is defined as the probability of observing a threshold exceeding. The reliability can be enlarged choosing a larger value of the reliability factor $N(P)$. An increase in $N(P)$, however, causes also an increase in the frequency of analysis. Since both the frequency of analysis and the reliability can be calculated theoretically, the optimal value of $N(P)$ can be obtained, by balancing for instance the costs of analysis against the costs caused by undetected threshold exceedings.

This method of threshold monitoring only holds for data having a normal distribution. The concentration and load values and the values of the waterflow are not normally distributed. However, using a log-transformation all variables become approximately normally distributed, without affecting the autocorrelation function.

The third problem of process monitoring is called checking afterwards. The mean quality of a process during a restricted period is estimated from a limited number of samples. The precision of this estimation, called reproducibility, is a function of the number of samples, the size of the samples, the length of the period and the error of analysis. Based on the models of process and analysis this function could be derived

theoretically.

The formula derived indicates that the time constant of the process can give rise to considerable savings in the number of samples or the sample size. Generally the reproducibility can be improved more effectively by increasing the number of samples, than by increasing the sample size.

In this thesis is proved that models of analysis and process are indispensable for the calculation of the precision or reliability of process monitoring. The models used are one-dimensional. However, considering the crosscorrelations between several variables, for instance temperature and ammonium load or waterflow and nitrate load, the introduction of multivariable models may be useful for process monitoring.

ZUSAMMENFASSUNG.

Das Thema dieser Dissertation ist Prozessueberwachung. Drei Aspekte dieses Themas, genannt "Real time"-kontrolle, Grenzwertkontrolle und nachtraegliche Kontrolle, sind untersucht worden.

Zur Ueberwachung eines Prozesses ist ein Analysenschema notwendig. Nach diesem Schema werden Proben genommen und analysiert und werden die erhaltenen Messwerten verarbeitet.

Das Ziel dieser Untersuchung ist die Praezision bei der Real-time-kontrolle und der nachtraeolichen Kontrolle oder die Zuverlaessigkeit bei der Grenzwertkontrolle zu kwantifizieren, damit ein optimales Analysenschema ermittelt werden kann.

Die Praezision und Zuverlaessigkeit koennen nur kwantifiziert werden, wenn mathematische Modelle des Prozesses und des Analysenverfahrens zu Verfuegung stehen (Kapitel III). Das Modell des Analysenverfahrens beschreibt den Zusammenhang zwischen gemessenen und wahren Prozesswerten. Ein wichtiger Parameter dieses Modells ist die Analysenstandardabweichung. Das Prozess wird beschrieben mit einem autoregressieven Modell erster Ordnung. Parameter dieses Modells sind die Zeitkonstante und Standardabweichung des Prozesses. Dieses Modell kann angewendet werden bei Dauerprozesse und bei sogenannte Batch-prozesse, die im Gegensatz zu Dauerprozesse ueber eine beschraenkte Periode stattfinden.

Die theoretisch berechnete Praezision und Zuverlaessiokeit werden getestet an reelle Daten. Als Beispiel eines Dauerprozesses werden einige im Rhein beobachtete Variablen benutzt. Untersucht sind Daten der Konzentration (mg/l) und der Fracht (kg/s) der Ammonium-, Nitrat- und Nitritonen, sowie die Wassertemperatur ($^{\circ}\text{C}$) und der Wasserabfluss. Anhand der Autokorrelogrammen koennen sowohl die Zeitkonstante und die Standardabweichung des Prozesses als der Analysenfehler ermittelt werden (Kapitel II). Die Konzentration und Fracht ist nur mit einem erheblichen Analysenfehler zu bestimmen. Der Fehler in der Bestimmung der Wassertemperatur und des Abflusses ist hingegen zu vernachlaessigen. Der Analysenfehler, ermittelt aus dem Autokorrelogramm der Ammoniumkonzentration, konnte bestaetigt werden mit einer Varianzanalyse, womit gezeigt wurde dass der totale Fehler zusammengestellt ist aus dem Messfehler und dem Fehler der Probenahme. Die Zeitkonstante betraegt bei alle Variablen ungefaehr ein bis vier Monate. Die Wassertemperatur kann nicht als eine stochastische Variable betrachtet werden, da der Tempertuurverlauf saisonbedingt ist.

Als Beispiel fuer ein Batch-prozess wurde die Penizillinaufbereitung betrachtet. Der Variable, der zur Untersuchung benutzt ist, ist der Gehalt des im Reaktionsgemisch aufgelosten Sauerstoffs. Aus den verfuegbaren Messdaten kann eine Schaetzung erhalten werden der Zeitkonstante sowie der Standardabweichung des Prozesses und des Analysenverfahrens.

Die Modelle des Prozess und der Analyse sind zunaechst angewendet bei der Real-time-kontrolle (Kapitel IV). Der wahre Prozesswert zur Zeit t wird geschaetzt aus den Messwerten, die bis zu dieser Zeit zu Verfuegung stehen. Ist der Prozesswert zur Zeit t selbst

nicht gemessen, dann kann er nur geschätzt werden durch eine mit der Autokorrelation berechnete Voraussage. Ist der Prozesswert gemessen, dann kann eine optimale Schätzung erhalten werden durch korrigieren des Messwertes mit Hilfe des Kalmanfilters. Das Verfahren der Filterung und Voraussage wird Rekonstruktion genannt. Der Rekonstruktionsfehler ist ein Mass fuer die Praezision, die im Durchschnitt mit Filterung und Voraussage erreicht wird. Dieser Fehler nimmt zu mit einer laengeren Abtastzeit und mit einem groesseren Analysenfehler. Die Anwendung des Kalmanfilters erweist sich als vorteilhaft falls der Analysenfehler ein beträchtlicher Teil der Prozessstandardabweichung bildet. Der Rekonstruktionsfehler, der sich ergibt bei taeglicher Beobachtung des Ammonium- und Nitratgehaltes ohne Anwendung der Voraussage- oder Filtermethode, kann in gleichen Masse erreicht werden mit einer Messung in funf Tage, wobei allerdings Filterung und Voraussage benutzt werden. Beim untersuchten Batchprozess erweist sich das Kalmanfilter als vorteilhaft, weil der Rekonstruktionsfehler ungefaehr um ein Faktor drei reduziert wird. Diese Folgerungen duerfen nur mit Vorsicht betrachtet werden, weil die Berechnung der Rekonstruktionsfehler ausgeht von geschätzten Prozess- und Analysenparametern. Werden die Fehler in den geschätzten Parametern beruecksichtigt, dann kann ein optimistischer und pessimistischer Wert des Rekonstruktionsfehlers ermittelt werden. Sogar im pessimistischen Fall erweist sich das Filterverfahren als vorteilhaft.

Prozess- und Analysenmodelle sind auch angewendet bei der Aufstellung eines Analysenschemas, das optimal ist fuer die Grenzwertkontrolle (Kapitel V). Hierbei werden nur dann Proben entnommen und analysiert, wenn die Warscheinlichkeit einer Grenzwertueberschreitung einen zuvor festgestellten Wert erreicht. So lange die Sicherheit, dass ein Grenzwert nicht ueberschritten wird, genuegt, sind Probenahme und Analyse ueberfluessig.

Ein wichtiger Faktor bei der Grenzwertkontrolle ist der Sicherheitsfaktor $N(P)$, der die Groesse des Vertrauensbereich festlegt. Eine Zunahme in $N(P)$ bedeutet eine Zunahme einerseits in der Analysenfrequenz und anderseits in der Zuverlaessigkeit der Grenzwertkontrolle, die definiert ist als die Warscheinlichkeit, dass ein Grenzwertueberschreitung beobachtet wird. Sowohl die Analysenfrequenz als die Zuverlaessigkeit sind theoretisch zu berechnen, so dass den optimalen Wert von $N(P)$ gefunden werden kann durch zum Beispiel die Analysenkosten und die von unbeobachteten Grenzwertueberschreitungen verursachten Kosten mit einander zu vergleichen.

Diese Methode der Grenzwertkontrolle ist nur gueltig bei Messwerten mit einer normalen Verteilung. Die Konzentrations- und Frachtwerten sowie die Abflussdaten sind aber nicht normal verteilt. Eine log-transformierung ergibt fuer alle Variablen eine annaehrend normale Verteilung ohne das Autokorrelogramm signifikant zu beintraegtigen.

Das dritte Problem der Prozessueberwachung ist die nachtraedliche Kontrolle. Der mittlere Kwalitaet eines Prozesses waehrend einer beschraenkte Periode wird geschätzt anhand mehrere Proben.

Ausser die Probenanzahl beeinflussen auch die Groesse der Proben, die Laenge der Periode und der Analysenfehler die Reproduzierbarkeit in der Schaetzung des Mittelwerts. Fuer diese Reproduzierbarkeit ist eine Formel aufgestellt, die mit diskreter Simulation getestet wurde. Diese Formel beweist, dass die Zeitkonstante einen erheblichen Einfluss hat auf die notwendige Zahl und Groesse der Proben. Eine Zunahme der Probenzahl wird im allgemeinen eine effektivere Verbesserung der Reproduzierbarkeit ergeben als eine Vergruesserung der Proben.

In dieser Dissertation ist nachgewiesen, dass Prozess- und Analysenmodelle unentbehrlich sind um die Praezision oder die Zuverlaessigkeit bei Prozessueberwachung feststellen zu koennen. Es ist nur die Ueberwachung einzelner Variabelen untersucht worden mit eindimensionalen Modelle.

Da zwischen verschiedenen Variabelen auch Kreuzkorrelationen wargenommen sind, zum Beispiel zwischen der Temperatur und der Ammoniumfracht oder dem Abfluss und der Nitratfracht, erscheint eine multivariabele Betrachtung sinnvoll.

C U R R I C U L U M V I T A E

Piet Müskens werd te Groesbeek geboren op 29 september 1948.

In 1967 behaalde hij aan het Bisschoppelijk Seminarie "Beekvliet" te Sint Michielsgestel het diploma Gymnasium- β .

In september van datzelfde jaar begon hij met de studie scheikunde aan de Katholieke Universiteit te Nijmegen. Op 28 september 1970 legde hij het kandidaatsexamen (S2) af.

Zijn hoofdvakstage was op de afdeling Anorganische Chemie bij Prof. Dr. Ir. J.J. Steggerda, waar hij onder leiding van Dr. F.G.A.W. Moers onderzoek verrichtte naar het reactiemechanisme van waterstof-deuterium uitwisseling bij een tricyclohexylphosphinecomplex van osmium. Zijn bijvakstage deed hij op de afdeling Organische Chemie bij Prof. Dr. R.J.F. Nivard, waar hij onder leiding van Dr. J.E.W. van Melick en Dr. J.W. Scheeren de bereiding van enige alkenylorthoformiaten en hun reacties met zuren onderzocht. De doctoraalstudie, die gecompleteerd werd met de capita Chemische Technologie, Quantumchemie, Instrumentele Methoden I en II, werd voltooid op 25 juni 1973.

Vanaf deze dag tot 1 juli 1978 was hij als promovendus werkzaam aan de afdeling Analytische Chemie bij Prof. Drs. G. Kateman. Gedurende deze periode was hij ook secretaris van de Studiegroep "Laboratorium Optimalisering".

Sinds 1 juli 1978 is hij werkzaam bij de dienst Centraal Milieubeheer Rijnmond te Schiedam.

STELLINGEN

I

Aronsson e.a. motiveren niet, waarom juist computersimulatie noodzakelijk is om de door hen onderzochte invloeden op de kwaliteit van analysemethoden te kwantificeren.

T. Aronsson; C.H. de Verdier; T. Groth;
Clin. Chem. 20(7), 738-748 (1974).

II

De door Knecht en Stork voorgestelde regressie-procedure, waarbij de variantie in de procentuele afwijkingen tussen meetpunten en regressielijn geminimaliseerd wordt, is niet te rechtvaardigen aan de hand van het uit zeven meetpunten bestaande voorbeeld.

J. Knecht; G. Stork;
Z. anal. Chem., 270(1), 97-99 (1974).

III

De door Gottschalk algemeen genoemde methode om analysefuncties te evalueren is niet algemeen.

G. Gottschalk;
Z. anal. Chem. 275(1), 1-10 (1975).

IV

Het is twijfelachtig, of de door Eckschlager voorgestelde maat voor de informatie-inhoud van "gepreciseerde" kwantitatieve analyses gebruikt kan worden om a priori verschillende analysmethoden te kunnen vergelijken.

K. Eckschlager;
Z. anal. Chem., 277(1), 1-8 (1975).

V

De bewering van Sands, dat correlaties tussen verschillende variabelen een toename in informatie met zich meebrengen, is slechts ten dele juist.

D.E. Sands;
J. Chem. Ed., 54(2), 90-94 (1977).

VI

In de door Fleet en Ho voorgestelde methode voor gradiënttitratie is het gebruik van een gradiëntmenger niet essentieel.

B. Fleet; A.Y.W. Ho;
Anal. Chem., 46(1), 9-11 (1974).

VII

De bewering van Meester e.a., dat de verandering in de $\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_2\text{H}_2}$ chemical shifts ten gevolge van de substituent R in de complexen $\text{tr-PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_2)(4\text{R-Py})$ niet verklaard kan worden door variatie in de bondorder, is niet af te leiden uit de beschikbare infrarood-, Raman- en NMR-gegevens.

.. Meester;

Bonding Properties of Square Planar Pt(II)-Complexes $\text{trans-PtX}_2\text{LL}'$
Proefschrift, Universiteit van Amsterdam, oktober 1976.

VIII

De vanzelfsprekendheid, waarmee Britten hun paarden als superieur beschouwen ten opzichte van continentale paarden, lijkt mede bevestigd te worden door de omrekeningsfactoren van de horsepower en de paardekracht naar kilowatt.

Meeteenheden in Beweging;

Dienst van het IJkwezen, 's-Gravenhage, september 1977.

IX

Bij de sollicitatie van pas afgestudeerden naar een promotieplaats zou de werkgever verplicht moeten zijn de lezing van het artikel "Promotie: veel kommer en kwel" bij deze sollicitanten warm aan te bevelen.

J. Heinemans;

Elseviers Weekblad, 34(26), 92-93 (1978).

Nijmegen, 19 oktober 1978.

P.J.W.M. Müskens

